

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88810643.2

22 Anmeldetag: 21.09.88

51 Int. Cl.⁴: G 03 C 7/26
 C 07 D 335/02
 //(C07D495/10,335:00,317:00),
 (C07D495/10,335:00,319:00)

30 Priorität: 30.09.87 CH 3799/87

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 05.04.89 Patentblatt 89/14

84 Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE FR GB IT NL

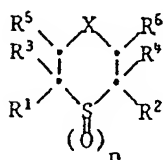
71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Klybeckstrasse 141
 CH-4002 Basel (CH)

72 Erfinder: Rody, Jean, Dr.
 Rütiring 82
 CH-4125 Riehen (CH)

Leppard, David G., Dr.
 Route de Bourguillon 6
 CH-1723 Marly (CH)

54 Stabilisatoren für farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien.

57 Tetrahydrothiopyranverbindung der Formel I,



(I)

worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X und n die in Anspruch 1
 angegebenen Bedeutungen haben, sind wirksame Stabilisato-
 ren für Farbstoffe und Farbstoffkuppler in photographischen
 Schichten. Sie schützen insbesondere gegen Schädigung
 durch Licht. Vorzugsweise verwendet man sie in Kombination
 mit einem phenolischen Antioxidans.

Beschreibung

Stabilisatoren für farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft die Lichtstabilisierung von photographischen Farbstoffen und Farbstoffkupplern durch Zusatz eines Stabilisators in die photographische Schicht. Der Zusatz kann in der Gelbschicht, Magentaschicht oder Cyanschicht erfolgen. Die Wirkung kann durch Zusatz eines phenolischen Antioxidans noch erhöht werden.

Die meisten heute gebräuchlichen Silber-Farbbild-Verfahren beruhen auf einer chemischen Reaktion zwischen einem Farbstoffkuppler - einer Verbindung mit einer reaktiven Methylen- oder Pseudomethylengruppe und einem oxidierten Entwickler. Der Entwickler - üblicherweise ein p-Phenylendiaminderivat - wird dabei vom photosensibilisierten Silberhalogenid oxidiert unter Bildung von Silbermetall. Der oxidierte Entwickler ist das eigentliche Reagens zur Farbstoffbildung.

Entsprechend ihren chemischen Strukturen benötigen die Farbkuppler entweder 2 oder 4 Mol Silber pro Mol Kuppler. Man spricht daher von diäquivalenten oder tetraäquivalenten Kupplern.

Farbphotographische Materialien, die auf einem solchen Prozess beruhen, haben mindestens drei farbpempfindliche Schichten, die drei verschiedene Sorten von Kupplern enthalten:

(a) Die Gelbschicht, enthaltend einen Gelbkuppler. Dies sind meist β -Ketocarbonamide.

(b) Die Cyanschicht, enthaltend einen Cyankuppler. Dies sind meist Phenole oder Naphthole.

(c) Die Purpur- oder Magentaschicht, enthaltend einem Magentakuppler. Diese sind meist Pyrazolone, Pyrazoloazole, Cyanoacetylcumarone oder offenkettige Acylacetone.

Um eine Diffusion der Kuppler in die Nachbarschicht zu vermeiden, versieht man die Verbindungen mit hydrophoben Ballastgruppen oder bindet sie in polymere Strukturen ein.

Die nach der Entwicklung entstandenen gelben Farbstoffe besitzen eine ungenügende Lichtechtheit. Die Lichtechtheit lässt sich zu einem gewissen Grade dadurch verbessern, dass man oberhalb der Gelbschicht eine Schicht einführt, die einen UV-Absorber enthält, wie es z.B. im US-A-3,253,921 vorgeschlagen wurde.

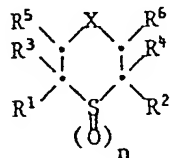
Ein anderer, besserer Weg ist es, der Gelbschicht spezielle Stabilisatoren zuzusetzen. Diese dürfen nicht mit dem Kuppler oder dem Entwickler reagieren. Als solche Stabilisatoren wurden verschiedene phenolische Verbindungen vorgeschlagen, insbesondere aber p-Hydroxybenzoesäureester-Derivate, wie sie z.B. in der US-A-4,228,235 vorgeschlagen wurden, und Kombinationen von sterisch gehinderten Aminen mit Phenolen, wie sie z.B. in der EP-A-114,029 vorgeschlagen wurden. Auch molekulare Kombinationen von gehinderten Aminen und phenolischen Gruppen wurden vorgeschlagen, z.B. in der EP-A-82817 und EP-A-103,540. Solche Stabilisatoren haben zu einer erheblichen Steigerung der Lichtechtheit geführt, aber man ist weiterhin an Verbesserungen der Lichtechtheit der Gelbfarbstoffe interessiert.

Auch die Magenta-Farbstoffe und -Kuppler sind nicht genügend lichtecht. Dazu kommt eine thermische Instabilität vieler Magenta-Kuppler bei der Dunkellagerung. Wie bei den Gelbfarbstoffen hat man auch für die Magenta-Farbstoffe und -Kuppler Filterschichten mit UV-Absorbern, insbesondere mit Hydroxyphenylbenzotriazolen vorgeschlagen, z.B. im US-A-3,533,794, jedoch genügt dies nicht für die heutigen Anforderungen an Lichtechtheit.

Wirksam ist der Zusatz von Stabilisatoren in die Magenta-Schicht. Als solche eignen sich insbesondere Hydrochinonderivate, wie sie z.B. im US-A-3,935,016 beschrieben sind.

Auch die Cyan-Farbstoffe müssen stabilisiert werden. Dies kann ebenfalls durch UV-Absorber-Filterschichten geschehen oder durch Zusatz von speziellen Stabilisatoren zur Cyanschicht. Solche Stabilisatoren können z.B. Phenole oder gehinderte Amine sein, wie in der EP-A-113,124 beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, enthaltend in mindestens einer Schicht als Stabilisator mindestens eine Tetrahydrothiopyranverbindung der Formel I,



I

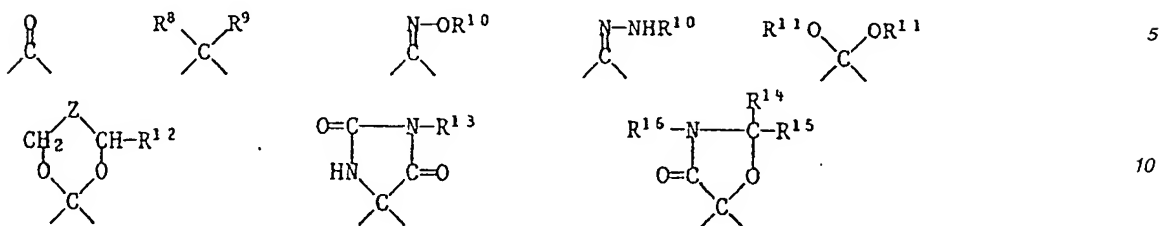
worin n 0, 1 oder 2 ist,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

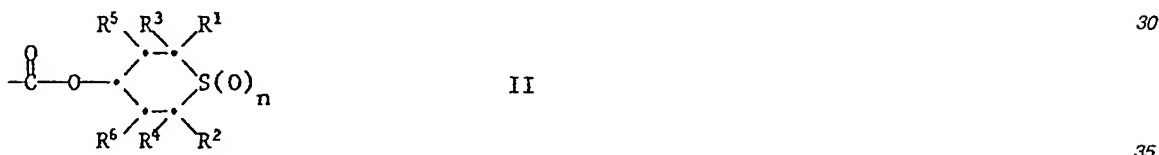
R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Thienyl oder durch 1 oder 2 C₁-C₈-Alkylgruppen, Cyclohexyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO-CH₃, -CO-Phenyl, -CH(OR⁷)-CH₃ oder -CH(OR⁷)-Phenyl bedeuten und R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkyl oder Benzoyl bedeutet,

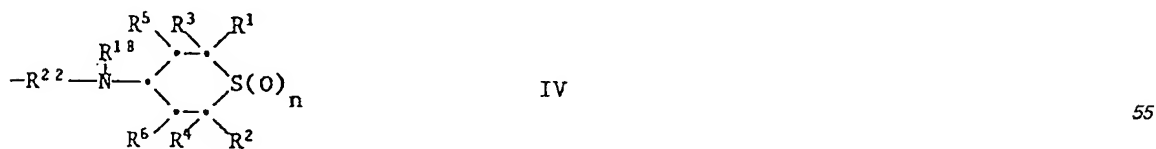
X einen zweiwertigen Rest bedeutet, der den Ring der Formel I zu einem Tetrahydrothiopyranring ergänzt und der aus einer der folgenden Gruppen besteht:



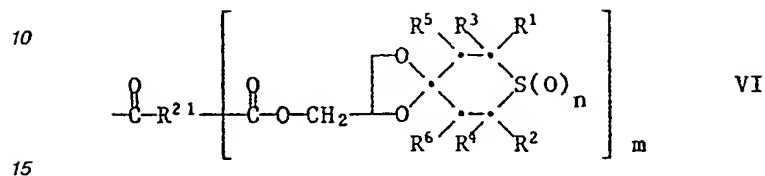
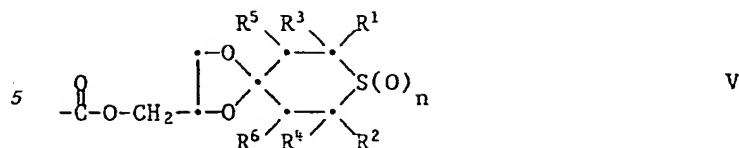
worin R⁸ Wasserstoff, Methyl, Phenyl, -CN, -CONH₂, -COO(C₁-C₄-Alkyl) oder -P(O)(OC₁-C₄-Alkyl)₂ bedeutet,
 R⁹ Wasserstoff, OR¹⁷ oder -N(R¹⁸)(R¹⁹) bedeutet,
 R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,
 R¹¹ C₁-C₁₂-Alkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet,
 R¹² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OR²⁰ bedeutet,
 R¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₇-C₉-Aralkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,
 R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeuten oder R¹⁴ und R¹⁵ zusammen C₄-C₁₁-Alkylen bedeuten,
 R¹⁶ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet,
 R¹⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Allyl, Benzyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl, eine Gruppe -CO-O-R²⁷ oder -CO-NH-R²⁷ oder eine Gruppe der Formel II oder III bedeutet,



worin m 1, 2 oder 3 ist,
 R¹⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl oder Phenylaminocarbonyl bedeutet,
 R¹⁹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel IV bedeutet

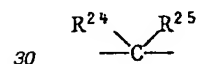


R²⁰ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel V oder VI

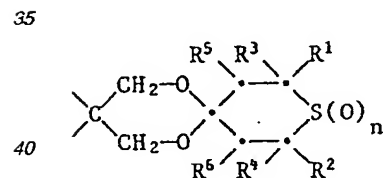


bedeutet, worin m 1, 2 oder 3 ist,

20 R²¹, wenn m 1 ist, eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkylen, durch Phenyl oder Benzyl substituiertes oder durch -O- oder -S- unterbrochenes C₂-C₆-Alkylen, Vinylen, Phenylen oder eine Gruppe -NH-R²³-NH- bedeutet, wenn m 2 ist, C₃-C₁₂-Alkantriyl oder C₆-C₁₂-Arentriyl bedeutet, und wenn m 3 ist, C₄-C₁₂-Alkantriyl oder C₆-C₁₂-Arenttriyl bedeutet, R²² C₂-C₁₂-Alkylen, C₄-C₈-Alkenylen, Xylylen oder eine Gruppe -CO-R²³-CO- bedeutet, worin R²³ C₁-C₁₂-Alkylen, durch Phenyl oder Benzyl substituiertes oder durch -O- oder -S- unterbrochenes C₂-C₆-Alkylen, Vinylen oder Phenylen bedeutet, Z eine direkte Bindung, eine Gruppe

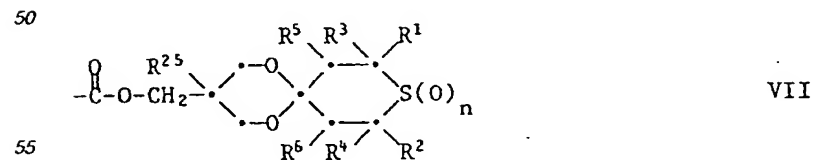


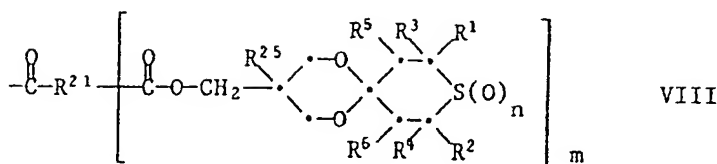
oder eine Gruppe der Formel



ist, worin

45 R²⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -OH oder -CH₂OR²⁶ bedeutet, R²⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und R²⁶ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel VII oder VIII bedeutet,





VIII

worin m 1, 2 oder 3 ist,

R²⁷ C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeutet und

R²⁸ C₂-C₁₂-Alkylen, C₆-C₁₂-Cycloalkylen, Phenylen, Naphthylen oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet.

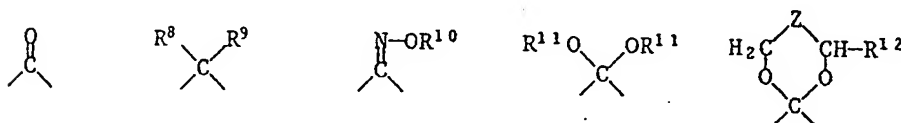
Sofern einer der Substituenten Alkyl, Alkylen oder Alkanoyl bedeutet, kann dieser Rest unverzweigt oder verzweigt sein.

Die Verbindungen der Formel I sind z.T. bekannte Verbindungen, insbesondere die 4-Ketoverbindungen

(X = $\text{C}(=\text{O})$), die z.B. in J. Org. Chem. 44, 477 (1979) beschrieben sind. Aus den 4-Ketoverbindungen erhält man durch Reduktion (z.B. mit NaBH₄) die 4-Hydroxyverbindungen (X = -(CH)OH-), die nach den üblichen Methoden veräthert, verestert oder carbamoyliert werden können. Durch Reduktion der entsprechenden 4-Ketoxime erhält man die 4-Aminoverbindungen, die ebenfalls nach den üblichen Methoden alkyliert, acyliert oder carbamoyliert werden können. Durch Umsetzung der 4-Ketoverbindungen mit Monoalkoholen der Formel R¹¹OH erhält man die entsprechenden Dialkylketale. Durch Ketalisierung mit Diolen erhält man die cyclischen Ketale (Spiro-1,3-Cyan-dioxane und Spirodioxolane). Die Spirohydantoine erhält man über die 4-Cyan-4-aminoverbindungen durch Umsetzung mit einem Isocyanat R¹³NCO. Die Spirooxazolidone erhält man über die 4-Hydroxy-4-carbamoylverbindungen durch Umsetzung mit einem Aldehyd R¹⁴CHO oder einem Keton R¹⁴-CO-R¹⁵. Auch die übrigen Verbindungen der Formel I können direkt oder indirekt aus den 4-Ketoverbindungen hergestellt werden.

Bevorzugt enthält das farbphotographische Aufzeichnungsmaterial eine Verbindung der Formel I, worin n 0 oder 2 ist,

R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl sind, R³ und R⁴ Methyl, Phenyl, Thienyl oder durch 1 oder 2 C₁-C₄-Alkylgruppen, durch Cyclohexyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Chlor substituiertes Phenyl bedeuten, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Acetyl oder Benzoyl bedeuten, X eine der folgenden Gruppen bedeutet:



worin R⁸ Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder -P(O)(OC₁-C₄-Alkyl)₂ bedeutet,

R⁹ Wasserstoff, -OR¹⁷ oder -NHR¹⁸ bedeutet,

R¹⁰ Wasserstoff oder C₂-C₁₈-Alkanoyl ist,

R¹¹ C₁-C₄-Alkyl ist,

R¹² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OR²⁰ bedeutet,

Z eine direkte Bindung oder eine Gruppe -C(R²⁴)(R²⁵)- bedeutet,

R¹⁷ Wasserstoff, C₂-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel III bedeutet, in der m 1 ist und

R²¹ C₁-C₁₂-Alkylen, Vinylen oder Phenylen ist,

R¹⁸ C₂-C₁₂-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,

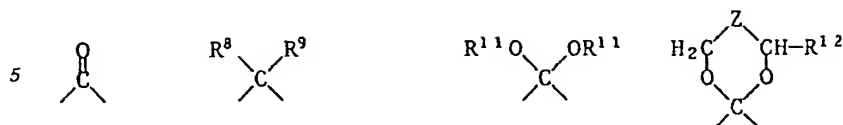
R²⁰ Wasserstoff C₂-C₁₂-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel VI bedeutet, in der m 1 ist,

R²⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OR²⁶ bedeutet,

R²⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und

R²⁶ Wasserstoff, C₂-C₁₂-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel VIII bedeutet, in dem m 1 ist.

Besonders bevorzugt enthält das Aufzeichnungsmaterial eine Verbindung der Formel I, worin n 0 oder 2 ist, R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl sind, R³ und R⁴ Methyl, Phenyl, Thienyl oder durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiertes Phenyl bedeuten, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Acetyl bedeuten, X eine der folgenden Gruppen bedeutet:

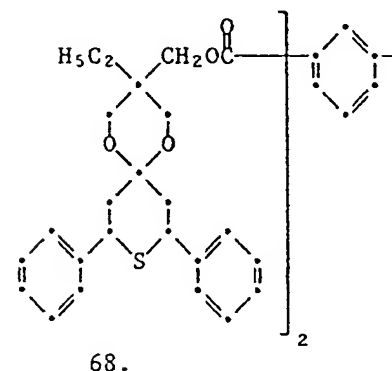
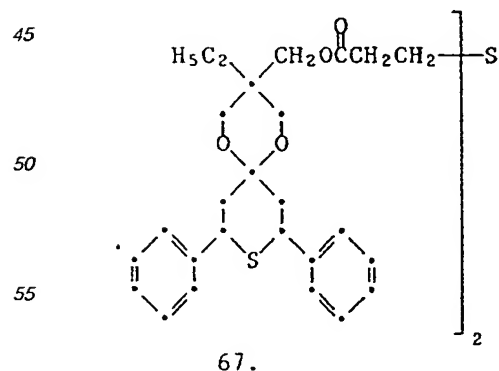
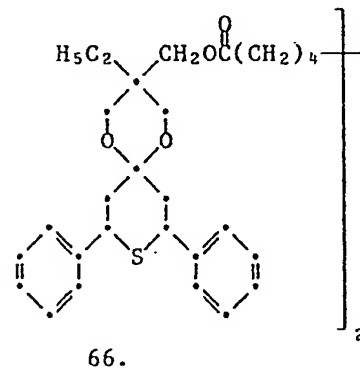
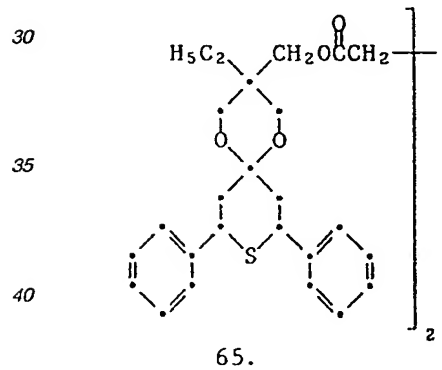
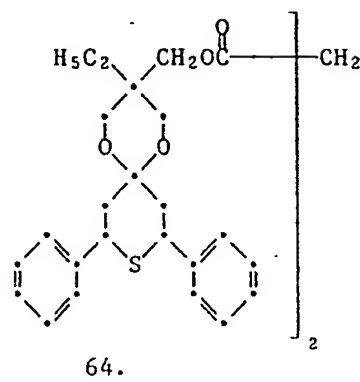
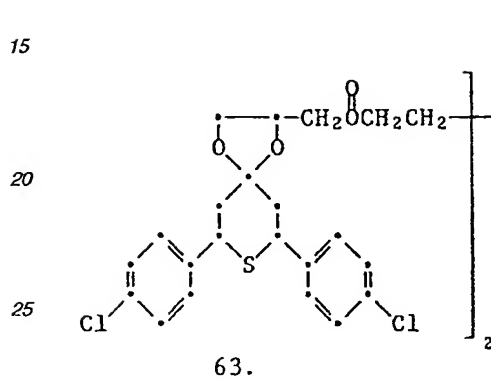
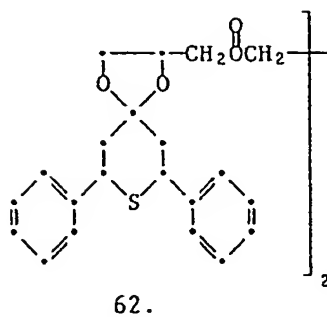
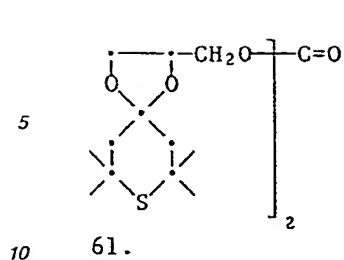


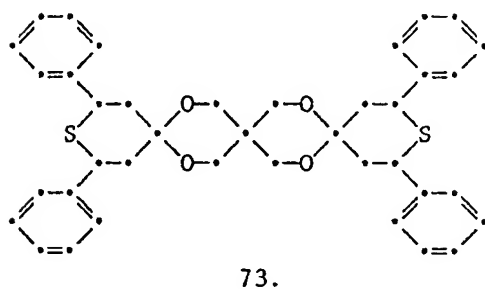
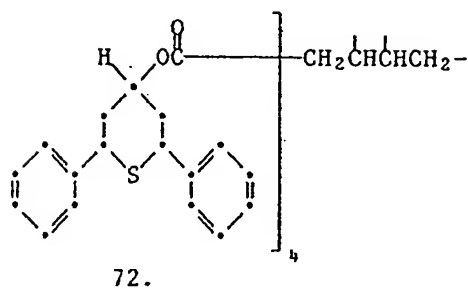
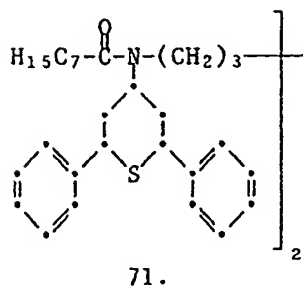
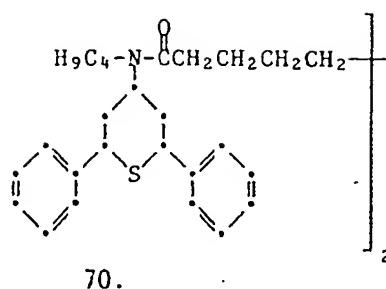
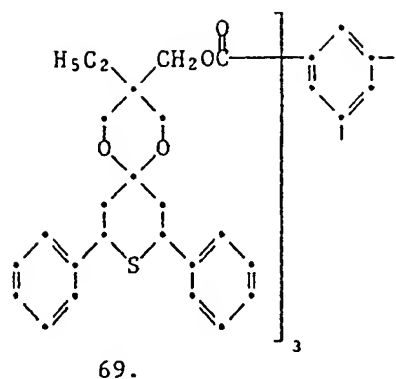
10 worin R^8 Wasserstoff, Methyl oder $-P(O)(OC_1-C_4\text{-Alkyl})_2$ bedeutet, R^9 $-OR^{17}$ ist, R^{11} C_1-C_4 -Alkyl bedeutet, R^{12} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder $-CH_2OH$ bedeutet, Z eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-C(R^{24})(R^{25})-$ ist, R^{17} Wasserstoff, C_2-C_{12} -Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel III bedeutet, in der m 1 ist und R^{21} C_2-C_8 -Alkylen bedeutet, R^{24} eine Gruppe $-CH_2OH$ und R^{25} C_1-C_4 -Alkyl bedeuten.

15 Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

1. 4-Oxo-2,2-dimethyl-thian
2. 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-thian
3. 4-Oxo-2,6-diphenyl-thian
4. 4-Oxo-2-phenyl-6,6-dimethyl-thian
- 20 5. 4-Oxo-2,6-bis-(4-chlorphenyl)-thian
6. 4-Oxo-2,6-bis-(4-methoxyphenyl)-thian
7. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-thian
8. 4-Hydroxy-2,6-diphenyl-thian
9. 4-Hydroxy-2,6-bis-(4-chlorphenyl)-thian
- 25 10. 4-Hydroxy-2,6-bis-(4-methoxyphenyl)-thian
11. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-thian-1-oxid
12. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-thian-1-dioxid
13. 4-Hydroxy-2,6-diphenyl-thian-1-oxid
14. 4-Hydroxy-2,6-diphenyl-thian-1-dioxid
- 30 15. 4-Hydroxy-4-methyl-2,6-diphenyl-5-acetyl-thian
16. 4-Hydroxy-2,4,6-triphenyl-5-benzoyl-thian
17. 4-Hydroxy-2,6-dithienyl-thian
18. 4-Hydroxy-4-diäthoxyphosphonyl-2,6-diphenyl-thian
19. 4-Lauroyloxy-thian
- 35 20. 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-thian
21. 4-Butyroyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-thian
22. 4-Lauroyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-thian
23. 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-thian
24. 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-thian-1-oxid
- 40 25. 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-thian-1-dioxid
26. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-thianyl)-oxalat
27. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-thianyl)-adipat
28. 4-Acetoxy-2,6-diphenyl-thian
29. 4-Lauroyloxy-2,6-diphenyl-thian
- 45 30. 4-Lauroyloxy-2,6-diphenyl-thian-1-oxyd
31. 4-Benzoyloxy-2,6-bis-(4-chlorphenyl)-thian
32. 4-Lauroyloxy-2,6-bis-(4-methoxyphenyl)-thian
33. Bis-(2,6-diphenyl-4-thianyl)-malonat
34. Bis-(2,6-diphenyl-4-thianyl)-succinat
- 50 35. Bis-(2,6-diphenyl-4-thianyl)-adipat
36. Bis-(2,6-diphenyl-4-thianyl)-sebacat
37. 4,4-Dimethoxy-2,6-diphenyl-thian
38. 7,7,9,9-Tetramethyl-1,4-dioxa-8-thia-spiro[4.5]-decan
39. 7,9-Diphenyl-1,4-dioxa-8-thia-spiro[4.5]-decan
- 55 40. 7,9-Diphenyl-1,4-dioxa-8-thia-spiro[4.5]-decan-8-oxyd
41. 7,9-Diphenyl-1,4-dioxa-8-thia-spiro[4.5]-decan-8-dioxyd
42. 2-Hydroxymethyl-7,9-diphenyl-1,4-dioxa-8-thia-spiro[4.5]-decan
43. 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thia-spiro[5.5]-undecan
44. 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thia-spiro[5.5]-undecan-9-oxyd
- 60 45. 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thia-spiro[5.5]-undecan-9-dioxyd
46. 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-8,10-bis-(4-chlorphenyl)-1,5-dioxa-9-thia-spiro[5.5]-undecan
47. 2-Acetoxy-methyl-7,9-diphenyl-1,4-dioxa-8-thia-spiro[4.5]-decan
48. 2-Butyroyloxymethyl-7,9-diphenyl-1,4-dioxa-8-thia-spiro[4.5]-decan
49. 2-Benzoyloxymethyl-7,9-diphenyl-1,4-dioxa-8-thia-spiro[4.5]-decan
- 65 50. 3-Ethyl-3-acetoxy-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thia-spiro[5.5]-undecan

51. 3-Ethyl-3-lauroyloxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thia-spiro[5.5]-undecan	
52. 3-Ethyl-3-benzoyloxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thia-spiro[5.5]-undecan	
53. 3-Ethyl-3-caproyloxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thia-spiro[5.5]-undecan	
54. 1,3-Diazo-8-thia-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxa-spiro[4.5]-decan	
55. 3-Octyl-1,3-diaza-8-thia-7,9-diphenyl-2,4-dioxa-spiro[4.5]-decan	5
56. 3-Benzyl-1,3-diaza-8-thia-7,9-diphenyl-2,4-dioxa-spiro[4.5]-decan	
57. 2,2,7,7,9,9-Hexamethyl-8-thia-1-oxa-3-aza-4-oxo-spiro[4.5]-decan	
58. 2,2-Dimethyl-7,9-diphenyl-8-thia-1-oxa-3-aza-4-oxo-spiro[4.5]-decan	
59. 4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-thian	
60. 4-Lauroylamido-2,6-diphenyl-thian sowie die Verbindungen der Formeln	10
	15
	20
	25
	30
	35
	40
	45
	50
	55
	60
	65

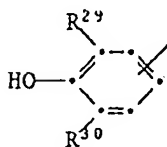




Bevorzugt verwendet man die Stabilisatoren der Formeln I in Kombination mit einem phenolischen Antioxidans. Hierdurch wird nicht nur eine antioxidative Stabilisierung bewirkt, sondern überraschenderweise auch eine Steigerung der Lichtschutzwirkung. Die Erfindung betrifft daher auch ein farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, enthaltend

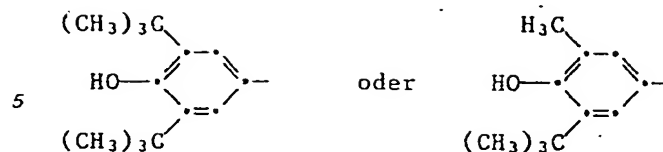
- a) mindestens eine Tetrahydrothiopyranverbindung der Formel I und
- b) mindestens ein phenolisches Antioxidans.

Phenolische Antioxidantien sind Verbindungen mit einer sterisch gehinderten Phenolgruppe. Die meisten dieser Verbindungen enthalten mindestens eine Gruppe der Formel



worin R^{29} und R^{30} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C_7 - C_9 -Phenylalkyl bedeuten und R^{30} auch Wasserstoff bedeuten kann.

Bevorzugt sind als Komponente (b) solche Antioxidantien, die mindestens eine Gruppe der Formel



10 enthalten.

Das phenolische Antioxidans kann auch ein Alkylether eines sterisch gehinderten Phenols sein. Beispiele für solche Antioxidantien, die als Komponente (b) verwendet werden können, sind die folgenden Verbindungen:

15 Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2-Tert.butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol.

Alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert.butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert.amyl-hydrochinon, 2,6-Di-phenyl-4-octadecyloxyphenol.

20 Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol).

Alkylierten-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert.butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecyl-mercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert.butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat.

Benzylverbindungen, z.B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester, Bis-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiol-terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-di-octadecylester, Ca-Salz des 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.

40 Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

Ester der β -(5-tert.butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

45 Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

Ester der 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen wie z.B. 2,4-Di-tert. butylphenol oder 2,4-Di-tert.pentylphenol.

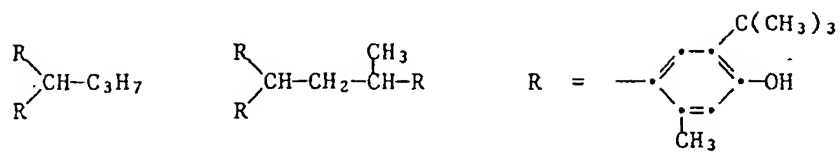
50 Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

Weitere Beispiele sind die Verbindungen der folgenden Formeln:

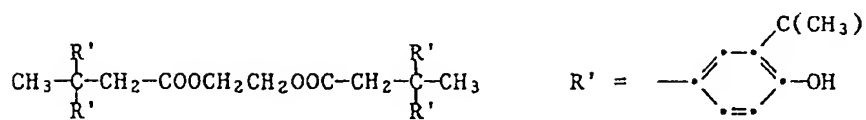
55

60

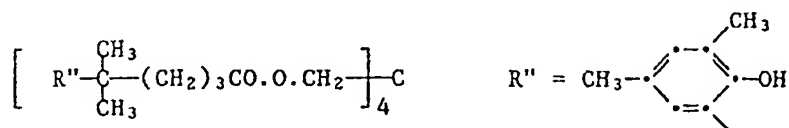
65



5



10



15

20

25

30

35

40

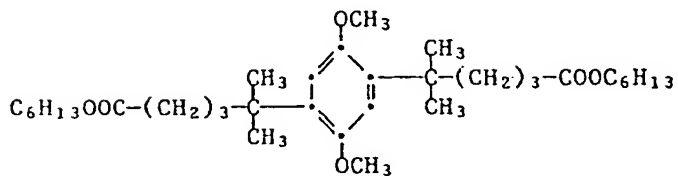
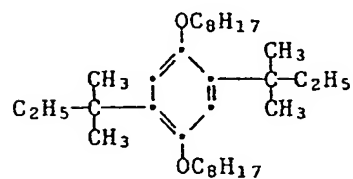
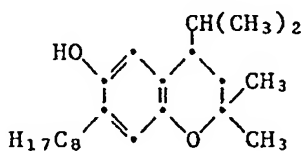
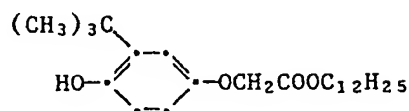
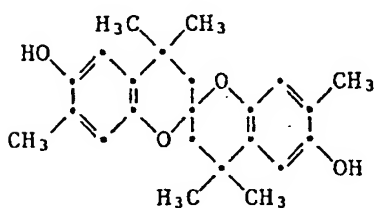
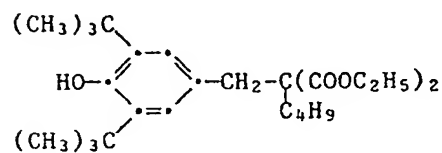
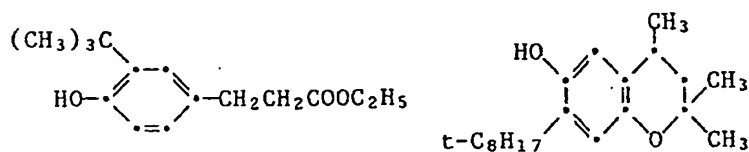
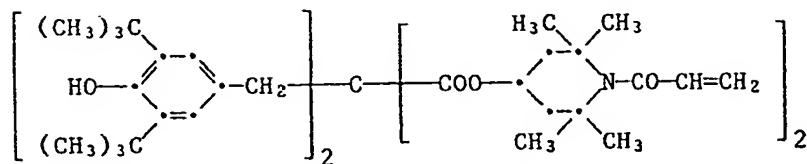
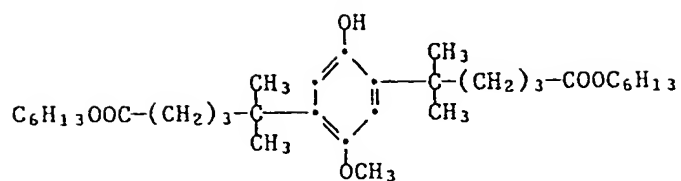
45

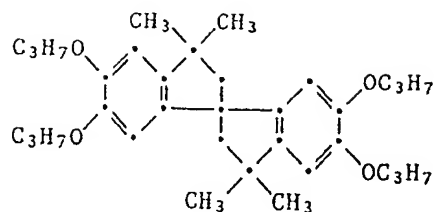
50

55

60

65





5

10

Anstelle der freien Phenole können auch verkappte Phenole verwendet werden. Beispiele hierfür sind veresterte, sulfonyle, carbamoylierte oder silylierte Phenole. Während der Entwicklung werden daraus die freien Phenole gebildet.

15

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) und (b) kann in einem breiten Bereich variieren. Bevorzugt beträgt das Verhältnis (a):(b) 1:10 bis 10:1, insbesondere 1:5 bis 3:1.

Sofern die Komponenten (a) und (b) wasserlöslich sind, kann man sie als wässrige Lösung der photographischen Gelatineschicht bei deren Bereitung zusetzen. Viele dieser Verbindungen sind jedoch in Wasser nur sehr wenig löslich und man löst sie dann in einem organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch und emulgiert die Lösung in einer Gelatinelösung, die dann zur photographischen Gelatineschicht bei deren Bereitung zugesetzt wird. Als Lösungsmittel verwendet man bevorzugt ein Gemisch eines niedrig-siedenden und eines hoch-siedenden Lösungsmittels und entfernt das niedrig-siedende Lösungsmittel während der Emulgierung. Beispiele für verwendbare niedrig-siedende Lösungsmittel sind Methylacetat, Ethylacetat, Tetrachlormethan, Dichlormethan, Trichlormethan, Methanol, Ethanol, Dioxan, Aceton oder Benzol. Beispiele für hochsiedende Lösungsmittel sind Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dialkylphthalate oder Triarylphosphate.

20

25

Das Dispergieren der Stabilisatorlösung in der Gelatinelösung kann z.B. in einer Kolloidmühle oder in einem Homogenisator oder mit Hilfe von Ultraschall geschehen. Hierbei können auch oberflächenaktive Mittel (Emulgatoren) zugesetzt werden. Eine feine Dispergierung ist Voraussetzung für die homogene Verteilung der Stabilisatoren in der photographischen Schicht.

30

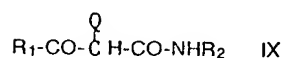
Die Zusatzmenge an Stabilisator der Formel I beträgt pro Schicht im allgemeinen bis zu 1 g/m², vorzugsweise 10-300 mg/m². Falls eine Kombination von (a) und (b) verwendet wird, so beträgt die Zusatzmenge von (a+b) zweckmässig ebenfalls bis zu 1 g/m² und vorzugsweise 10-300 mg/m².

35

Der Zusatz kann zu einer oder zwei oder allen drei Farbsilberschichten erfolgen. Von besonderer Bedeutung ist der Zusatz zur Gelbschicht. In den Schichten befindet sich das sensibilisierte Silberhalogenid und der jeweilige Farbkuppler. Ausserdem können die Schichten weitere Stabilisatoren und/oder sonstige Zusätze enthalten.

40

Die Gelbkuppler sind vorzugsweise Verbindungen der Formel IX,

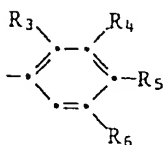


45

worin R₁ Alkyl oder Aryl ist, R₂ Aryl ist und Q Wasserstoff oder eine Gruppe ist, die durch Reaktion mit dem oxidierten Entwickler abgespalten werden kann.

Eine Gruppe von Gelbkupplern sind solche Verbindungen der Formel IX, in denen R₁ tert-Butyl ist und R₂ eine Gruppe der Formel

50



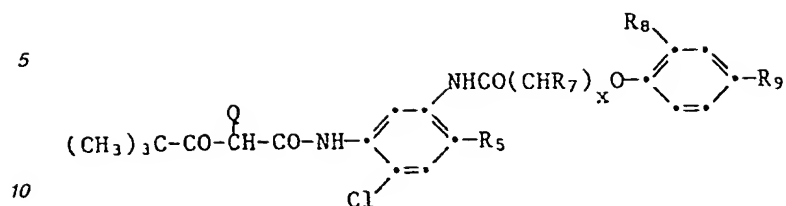
55

ist, worin R₃ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy bedeutet und R₄, R₅ und R₆ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, eine Carbamylgruppe, eine Sulfon- oder Sulfamylgruppe, eine Alkylsulfonamidogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten.

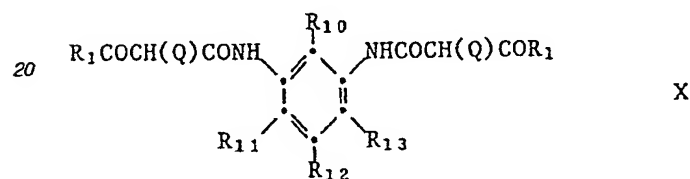
60

Vorzugsweise sind R₃ Chlor, R₄ und R₅ Wasserstoff und R₆ Acylaminogruppe. Hierzu gehören auch die Verbindungen der Formel

65



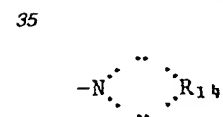
15 worin x 0-4 ist, R₇ Wasserstoff oder Alkyl ist und R₈ und R₉ Alkyl sind.
Eine andere Gruppe von Gelbkupplern entspricht der Formel X



30 worin R₁₀ Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy ist,
R₁₁, R₁₂ und R₁₃ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, eine
Carbamylgruppe, eine Sulfongruppe, Sulfamylgruppe, Sulfonamidogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe
oder Aminogruppe bedeuten und R₁ und Q die oben angegebene Bedeutung haben.

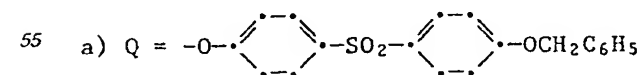
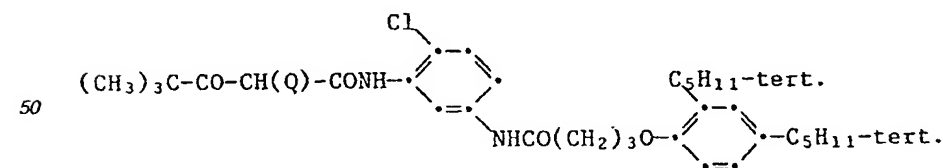
Dazu gehören Verbindungen der Formel X, in denen R₁ tert. Butyl ist, R₁₀ Chlor ist, R₁₁ und R₁₃ Wasserstoff
sind und R₁₂ Alkoxycarbonyl ist.

In den Verbindungen der Formel IX und X kann die Abgangsgruppe Q Wasserstoff oder Halogen sein oder
sie ist eine heterocyclische Gruppe



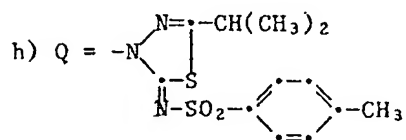
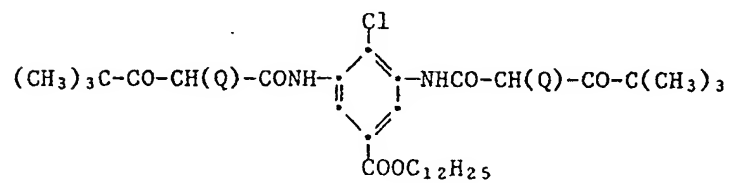
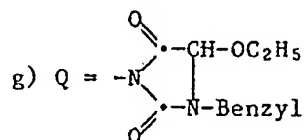
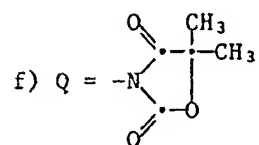
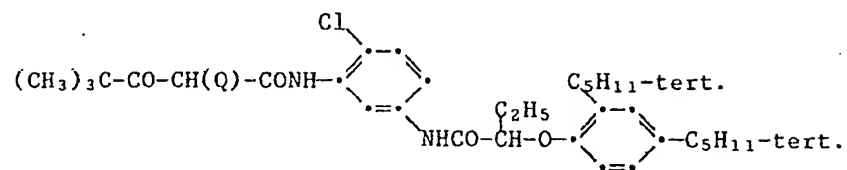
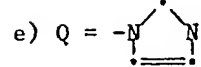
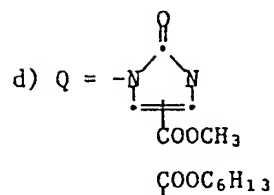
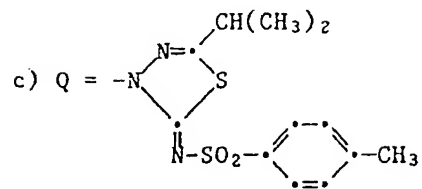
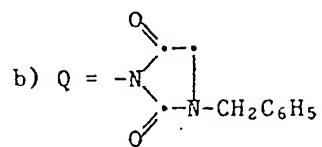
worin R₁₄ eine organische zweiwertige Gruppe ist, die den Ring zu einem 4-7-gliedrigen Ring ergänzt oder Q
ist eine Gruppe -OR₁₅, worin R₁₅ Alkyl, Aryl, Acyl oder ein heterocyclischer Rest ist.

Typische Beispiele für gebräuchliche Gelbkuppler sind die Verbindungen der folgenden Formeln:



60

65

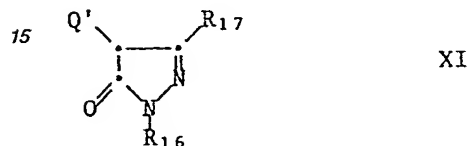


Weitere Beispiele für Gelbkuppler sind zu finden in den US-A 2,407,210, 2,778,658, 2,875,057, 2,098,513, 2,908,573, 3,227,155, 3,227,550, 2,253,924, 3,265,506, 3,277,155, 3,408,194, 3,341,331, 3,369,895, 3,384,657, 3,415,652, 3,447,928, 3,551,155, 3,582,322, 3,725,073, 3,891,445, 3,933,501,4,115,121, 4,401,752, 4,022,620, in den DE-A 1,547,868, 2,057,941, 2,162,899, 2,163,812, 2,213,461, 2,219,917, 2,261,361, 2,261,362, 2,263,875, 2,329,587, 2,414,006, 2,422,812 und in den GB-A 1,425,020 und 1,077,874.

Die Gelbkuppler werden üblicherweise in einer Menge von 0,05-2 Mol und vorzugsweise 0,1-1 Mol pro Mol Silberhalogenid verwendet.

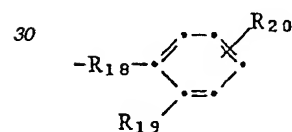
Magenta-Kuppler können z.B. einfache 1-Aryl-5-pyrazolone sein oder mit 5-gliedrigen Heteroringen kondensierte Pyrazolderivate wie z.B. Imidazopyrazole, Pyrazolopyrazole, Pyrazolotriazole oder Pyrazolotetrazole.

Eine Gruppe von Magentakupplern sind 5-Pyrazolone der Formel XI,



wie sie in der Britischen Patentschrift 2,003,473 beschrieben sind, Darin ist R₁₆ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkenyl oder eine heterocyclische Gruppe, R₁₇ ist Wasserstoff, Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, eine Estergruppe, Alkoxygruppe, Alkylthiogruppe Carboxylgruppe, Arylaminogruppe, Acylaminogruppe, (Thiol)-harnstoffgruppe, (Thiol)-carbamoylgruppe, Guanidinogruppe oder Sulfonamidogruppe.

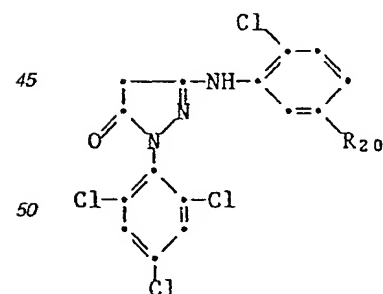
Bevorzugt ist R_{17} eine Gruppe



worin R₁₈ Imino, Acylamino oder Ureido ist, R₁₉ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy ist, R₂₀ Wasserstoff, Alkyl, Acylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonamido, Alkoxycarbonyl, Acyloxy oder eine Urethangruppe ist.

Wenn Q' Wasserstoff ist, so ist der Magentakuppler tetraäquivalent in bezug auf das Silberhalogenid.

Typische Beispiele für diesen Typ von Magentakupplern sind Verbindungen der Formel



worin R_{20} die oben genannten Bedeutungen hat.

Weitere Beispiele solcher tetraäquivalenter Magentakuppler sind zu finden in den US-A 2,983,608, 3,061,432, 3,062,653, 3,127,269, 3,152,896, 3,311,476, 3,419,391, 3,519,429, 3,558,319, 3,582,322, 3,615,506, 3,684,514, 3,834,908, 3,888,680, 3,891,445, 3,907,571, 3,928,044, 3,930,861, 3,930,866, 3,933,500.

Wenn Q' in Formel XI nicht Wasserstoff ist sondern eine Gruppe, die bei der Reaktion mit dem oxidierten Entwickler eliminiert wird, so handelt es sich um einen diäquivalenten Magentakuppler. Q' kann in diesem Fall z.B. Halogen oder eine über O, S oder N an den Pyrazolring gebundene Gruppe sein. Solche diäquivalente Kuppler ergeben eine höhere Farbdichte und sind reaktiver gegenüber dem oxidierten Entwickler als die entsprechenden tetraäquivalenten Magentakuppler. Bevorzugt ist Q' eine O-Alkoxyarylthio-Gruppe.

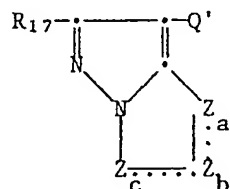
Beispiele für diäquivalente Magentakuppler sind beschrieben in den US-A 3,006,579, 3,419,391, 3,311,476,

3,432,521, 3,214,437, 4,032,346, 3,701,783, 4,351,897, 3,227,554, im EP-A-133,503, DE-A-2,944,601, JP-A-78/34044, 74/53435, 74/53436, 75/53372 und 75/122935.

Ueber ein zweiwertiges Q' können 2 Pyrazolonringe verknüpft werden und man erhält dann sogenannte Bis-Kuppler. Solche sind z.B. beschrieben im US-A-2,632,702, US-A-2,618,864, GB-A-968,461, GB-A-786,859, JP-A-76/37646, 59/4086, 69/16110, 69/26589, 74/37854 und 74/29638.

Wie vorhin erwähnt können als Magentakuppler auch mit 5-gliedrigen Heterocyclen kondensierte Pyrazole - sogenannte Pyrazoloazole - verwendet werden. Deren Vorteile gegenüber einfachen Pyrazolen ist, dass sie Farben von grösserer Formalin-Beständigkeit und reineren Absorptionsspektren aufweisen.

Man kann sie durch die allgemeine Formel XII darstellen



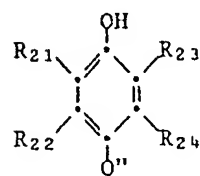
XII

worin Z_a, Z_b und Z_c die Ergänzungen zu einem 5-gliedrigen Ring bedeuten, der bis zu 4 Stickstoffatome enthalten kann. Die Verbindungen können demgemäss Pyrazolo-imidazole, Pyrazolo-pyrazole, Pyrazolo-triazole oder Pyrazolo-tetrazole sein. R₁₇ und Q' haben dieselben Bedeutungen wie in Formel XI.

Pyrazolo-tetrazole sind beschrieben in der JP-A-85/33552; Pyrazolo-pyrazole in der JP-A-85/43,695; Pyrazolo-imidazole in den JP-A-85/35732, JP-A-86/18949 und US-A-4,500,630; Pyrazolo-triazole in den JP-A-85/186,567, JP-A-86/47957, JP-A-85/215,687, JP-A-85/197,688, JP-A-85/172,982, EP-A-119,860, EP-A-173,256, EP-A-178,789, EP-A-178,788 und in Research Disclosure 84/24,624.

Weitere Pyrazoloazol-Magentakuppler sind beschrieben in: JP-A-86/28,947, JP-A-85/140,241, JP-A-85/262,160, JP-A-85/213,937, EP-A-177,765, EP-A-176,804, EP-A-170,164, EP-A-164,130, EP-A-178,794, DE-A-3,516,996, DE-A-3,508,766 und Research Disclosure 81,20919, 84/24531 und 85/25758.

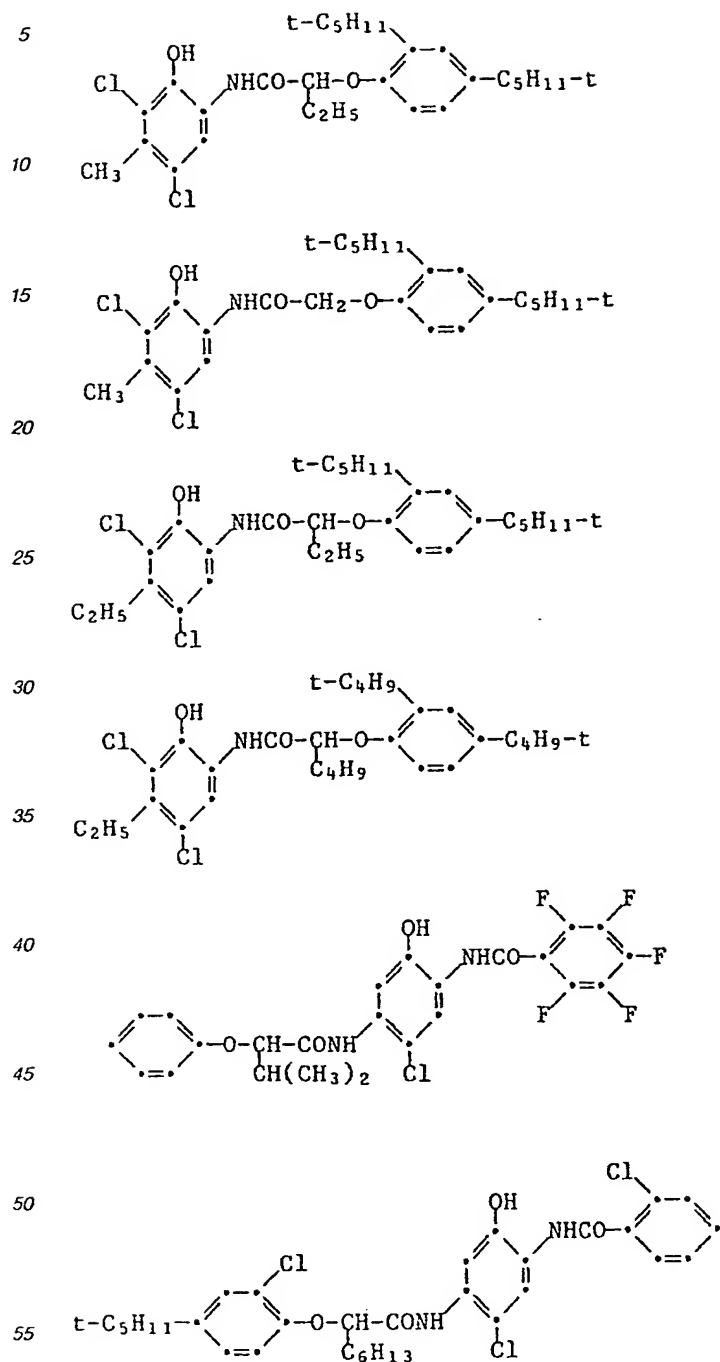
Cyankuppler können z.B. Derivate von Phenol, von 1-Naphthol oder von Pyrazolochinazolon sein. Bevorzugt sind Strukturen der Formel XIII,



XIII

worin R₂₁, R₂₂, R₂₃ und R₂₄ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Carbamoyl, Amido, Sulfonylamido, Phosphoramido oder Ureido sind. R₂₁ ist vorzugsweise H oder Cl, R₂₂ ist vorzugsweise eine Alkyl- oder Amidogruppe. R₂₃ ist vorzugsweise eine Amidogruppe und R₂₄ ist vorzugsweise Wasserstoff. Q'' ist Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe, die bei der Reaktion mit dem oxidierten Entwickler abgespalten wird. Eine ausführliche Aufzählung von Cyankupplern ist in der US-A-4,456,681 zu finden.

Bispiele von gebräuchlichen Cyankupplern sind die folgenden:



60 Weitere Beispiele von Cyankupplern sind in folgenden US-Patentschriften zu finden:
 2,369,929, 2,423,730, 2,434,272, 2,474,293, 2,521,908, 2,698,794, 2,706,684, 2,772,162, 2,801,171, 2,895,826,
 2,908,573, 3,034,892, 3,046,129, 3,227,550, 3,253,294, 3,311,476, 3,386,301, 3,419,390, 3,458,315, 3,476,560,
 3,476,563, 3,516,831, 3,560,212, 3,582,322, 3,583,971, 3,591,383, 3,619,196, 3,632,347, 3,652,286, 3,737,326,
 65 3,758,308, 3,839,044, 3,880,661, 4,004,929, 4,124,396, 4,333,999, 4,463,086, 4,456,681.

Die für farbfotographische Materialien üblicherweise verwendeten Farentwickler sind p-Dialkylaminoaniline. Beispiele hierfür sind 4-Amino-N,N-diethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -methanesulphonamidoethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N- α -methoxyethyl-anilin, 3- α -Methansulphonamidoethyl-4-amino-N,N-diethylanilin, 3-Methoxy-4-amino-N-ethyl-N- α -methoxyethylanilin, 3-Acetamido-4-amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N,N-dimethylanilin, N-Ethyl-N- α -[α -(α -methoxyethoxy)ethoxy]ethyl-3-methyl-4-aminoanilin, N-Ethyl-N- α -(α -methoxyethoxy)ethyl-3-methyl-4-aminoanilin sowie die Salze solcher Verbindungen, wie z.B. Sulfate, Hydrochloride oder Toluolsulfonate.

Die erfindungsgemässen Stabilisatoren können zusammen mit dem Farbkuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen in das farbfotographische Material eingearbeitet werden, indem man sie in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln vorlöst. Vorzugsweise verwendet man Lösungsmittel, die höher als 160°C siedend. Typische Beispiele solcher Lösungsmittel sind die Ester von Phthalsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure, Benzoesäure oder von Fettsäuren, sowie Alkylamide und Phenole.

Meist verwendet man zusätzlich noch ein niedrig siedendes Lösungsmittel, um das Einarbeiten der Zusätze in das farbfotographische Material zu erleichtern. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ester wie z.B. Ethylacetat, Alkohole wie z.B. Butanol, Ketone wie z.B. Methyl-isobutylketon, Chlorkohlenwasserstoffe wie z.B. Methylenchlorid, oder Amide wie z.B. Dimethylformamid. Sind die Zusätze selbst flüssig, so kann man sie auch ohne Zuhilfenahme von Lösungsmitteln in das Photomaterial einarbeiten.

Weitere Details über verwendbare hochsiedende Lösungsmittel sind in den folgenden Patentschriften zu finden.

Phosphate: GB-A-791,219, BE-A-755,248, JP-A-76/76739, 78/27449, 78/218,252, 78/97573, 79/148,113, 82/216,177, 82/92323 und 83/216,177.

Phthalate: GB-A-791,219, JP-A-77/98050, 82/93322, 82/216,176, 82/218,251, 83/24321, 83/45699, 84/79888.

Amide: GB-A-791,219, JP-A-76/105,043, 77/13600, 77/61089, 84/189,556. US-A-928,741.

Phenole: GB-A-820,329, FR-A-1,200,657, JP A-69/69946, 70/3818, 75/123,026, 75/82078, 78/17914, 78/21166, 82/212,114 und 83/45699.

Andere sauerstoffhaltige Verbindungen: US-A-748,141, 3779,765. JP-A-73/75126, 74/101,114, 74/10115, 75/101,625, 76/76740, 77/61089 und BE-A-826,039.

Sonstige Verbindungen: JP-A-72/115,369, 72/130,258, 73/127,521, 73/76592, 77/13193, 77/36294, 79/95233 und Research Disclosure 82/21918.

Die Menge von hochsiedendem Lösungsmittel liegt zweckmässig im Bereich von 0,1 bis 300 %, vorzugsweise 10 bis 100 %, bezogen auf den Farbkuppler.

Die photographischen Schichten können ferner Farbschleier-Inhibitoren enthalten. Diese verhindern das Entstehen von Farbschleiern, wie sie beispielsweise durch Reaktion des Kupplers mit unabsichtlich oxidiertem Entwickler oder mit Nebenprodukten des Farbbildungsprozesses entstehen. Solche Farbschleierinhibitoren sind meist Hydrochinonderivate, können aber auch Derivate von Aminiphenolen, von Gallussäure oder von Ascorbinsäure sein. Typische Beispiele hierfür sind in folgenden Patentschriften zu finden: US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,704,713, 2,728,659, 2,732,300, 2,735,365; EP-A-124,877; JP-A-75/92988, 75/92989, 75/93928, 75/110,337 und 77/146,235.

Die photographischen Schichten können auch sogenannte DIR-Kuppler enthalten, die mit dem oxidierten Entwickler farblose Verbindungen ergeben. Sie werden zugesetzt zur Verbesserung der Schärfe und Körnigkeit der Farbbilder.

Die photographischen Schichten können auch UV-Absorber enthalten. Diese filtern das UV-Licht aus und schützen damit die Farbstoffe, die Kuppler oder sonstige Komponenten gegen Lichtabbau. Beispiele für solche UV-Absorber sind 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Salicylsäureester, Acrylnitrilderivate oder Thiazoline. Solche UV-Absorber sind z.B. in folgenden Patentschriften näher aufgeführt: US-A-3,314,794, 3,352,681, 3,705,805, 3,707,375, 4,045,229, 3,700,455, 3,533,794, 3,698,907, 3,705,805, 3,738,837 und JP-A-71/2784. Bevorzugte UV-Absorber sind die 2-(2-Hydroxyphenol)-benzotriazole.

Die photographischen Schichten können auch phenolische Verbindungen enthalten, die als Lichtschutzmittel für das Farbbild sowie als Mittel gegen Farbschleier wirken. Sie können in einer lichtempfindlichen Schicht (Farbschicht) oder in einer Zwischenschicht enthalten sein, allein oder zusammen mit anderen Additiven. Solche Verbindungen sind in den folgenden Patentschriften näher beschrieben: US-A-3,700,455, 3,591,381, 3,573,052, 4,030,931, 4,174,220, 4,178,184, 4,228,235, 4,279,990, 4,346,165, 4,366,226, 4,447,523, 4,528,264, 4,581,326, 4,562,146, 4,559,297, GB-A-1,309,277, 1,547,302, 2,023,862, 2,135,788, 2,139,370, 2,156,091; DE-A-2,301,060, 2,347,708, 2,526,468, 2,621,203, 3,323,448; DD-A-200,691, 214,468; EP-A-106,799, 113,124, 125,522, 159,912, 161,577, 164,030, 167,762, 176,845; JP-A-74/134,326, 76/127,730, 76/30462, 77/3822, 77/154,632, 78/10842, 79/48535, 79/70830, 79/73032, 79/147,038, 79/154,325, 79/155,836, 82/142,638, 83/224,353, 84/5246, 84/72443, 84/87456, 84/192,246, 84/192,247, 84/204,039, 84/204,040, 84/212/837, 84/220,733, 84/222,836, 84/228,249, 86/2540, 86,8843, 86/18835, 86/18836, 87/11456, 87/42245, 87/62157, 86/6652 sowie in Research Disclosure 79/17804.

Die photographischen Schichten können auch gewisse Phosphor -III-Verbindungen, insbesondere Phosphite und Phosphite, enthalten. Diese fungieren als Lichtschutzmittel für die Farbbilder sowie als Dunkellager-Stabilisator für Magentakuppler. Man setzt sie vorzugsweise den hochsiedenden Lösungsmitteln zu, zusammen mit dem Kuppler. Solche Phosphor-III-Verbindungen sind in den folgenden Patentschriften näher beschrieben: US-A-4,407,935, US-A-4,436,811, EP-A-181,289, JP-A-73/32728, JP-A-76/1420 und

JP-A-55/67741.

Die photographischen Schichten können auch metallorganische Komplexe enthalten, die Lichtschutzmittel für die Farbbilder sind, insbesondere für die Magenta-Farbstoffe. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind in folgenden Patentschriften näher beschrieben: US-A-4,050,938, 4,239,843, 4,241,154, 4,242,429, 4,241,155, 4,242,430, 4,273,854, 4,246,329, 4,271,253, 4,242,431, 4,248,949, 4,245,195, 4,268,605, 4,246,330, 4,269,926, 4,245,018, 4,301,223, 4,343,886, 4,346,165, 4,590,153; JP-A-81/167,138, 81/168,652, 82/30834, 82/161,744; EP-A-137,271, 161,577, 185,506; DE-A-2,853,865.

Die photographischen Schichten können auch Hydrochinonverbindungen enthalten. Diese wirken als Lichtschutzmittel für die Farbkuppler und für die Farbbilder sowie als Abfänger von oxidiertem Entwickler in Zwischenschichten. Sie werden vor allem in der Magentaschicht verwendet. Solche Hydrochinon-Verbindungen und deren Kombinationen mit anderen Additiven sind in folgenden Patentschriften näher beschrieben: US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,710,801, 2,732,300, 2,728,659, 2,735,765, 2,704,713, 2,937,086, 2,816,028, 3,582,333, 3,637,393, 3,700,453, 3,960,570, 3,935,016, 3,930,866, 4,065,435, 3,982,944, 4,232,114, 4,121,939, 4,175,968, 4,179,293, 3,591,381, 3,573,052, 4,279,990, 4,429,031, 4,346,165, 4,360,589, 4,346,167, 4,385,111, 4,416,978, 4,430,425, 4,277,558, 4,489,155, 4,504,572, 4,559,297, FR-A-885,982; GB-A-891,158, 1,156,167, 1,363,921, 2,022,274, 2,066,975, 2,071,348, 2,081,463, 2,117,526, 2,156,091; DE-A-2,408,168, 2,726,283, 2,639,930, 2,901,520, 3,308,766, 3,320,483, 3,323,699; DD-A-216,476, 214,468, 214,469, EP-A-84290, 110,214, 115,305, 124,915, 124,877, 144,288, 147,747, 178,165, 161,577; JP-A-75/33733, 75/21249, 77/128,130, 77/146,234, 79/70036, 79/133,131, 81/83742, 81/87040, 81/109,345, 83/134,628, 82/22237, 82/112,749, 83/17431, 83/21249, 84/75249, 84/149,348, 84/182,785, 84/180,557, 84/189,342, 84/228,249, 84/101,650, 79/24019, 79/25823, 86/48856, 86/48857, 86/27539, 86/6652, 86/72040, 87/11455, 87/62157, sowie in Research Disclosure 79/17901, 79/17905, 79/18813, 83/22827 und 84/24014.

Die photographischen Schichten können auch Derivate von Hydrochinonethern enthalten. Diese Verbindungen wirken als Lichtschutzmittel und sind besonders geeignet zur Stabilisierung von Magenta-Farbstoffen. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind in folgenden Patentschriften näher beschrieben:

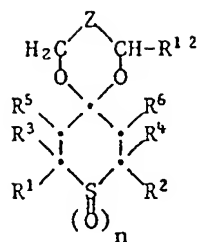
US-A 3,285,397, 3,432,300, 3,519,429, 3,476,772, 3,591,381, 3,573,052, 3,574,627, 3,573,050, 3,698,909, 3,764,337, 3,930,866, 4,113,488, 4,015,990, 4,113,495, 4,120,723, 4,155,765, 4,159,910, 4,178,184, 4,138,259, 4,174,220, 4,148,656, 4,207,111, 4,254,216, 4,314,011, 4,273,864, 4,264,720, 4,279,990, 4,332,886, 4,436,165, 4,360,589, 4,416,978, 4,385,111, 4,459,015, 4,559,297; GB-A 1,347,556, 1,366,441, 1,547,392, 1,557,237, 2,135,788; DE-A 3,214,567; DD-214,469, EP-A 161,577, 167,762, 164,130, 176,845; JP-A 76/123,642, 77/35633, 77/147,433, 78/126, 78/10430, 78/53321, 79/24019, 79/25823, 79/48537, 79/44521, 79/56833, 79/70036, 79/7-830, 79/73032, 79/95233, 79/145,530, 80/21004, 80/50244, 80/52057, 80/70840, 80/139,383, 81/30125, 81/151,936, 82/34552, 82/68833, 82/204,036, 82/204,037, 83/134,634, 83/207,039, 84/60434, 84/101,650, 84/87450, 84/149,348, 84/182,785, 86/72040, 87/11455, 87/62157, 87/63149, 86/2151, 86/6652, 86/48855 sowie in Research Disclosure 78/17051.

Das Bestreben farbphotographische Materialien in noch kürzerer Zeit zu entwickeln und dabei Chemikalien zu verwenden, die einfacher in der Handhabung und weniger umweltbelastend sind, hat zu erheblichen Beschränkungen in der Wahl der Komponenten des Systems geführt. So werden als Silberhalogenid-Emulsionen solche verwendet, die weitgehend oder ganz auf Silberchlorid basieren, wodurch die Entwicklungszeit verkürzt wird. Weiterhin wurde gefunden, dass Entwicklersysteme weitgehend oder ganz ohne Benzylalkohol verwendet werden können, ohne dass die Farbdichte verringert wird. Dies ermöglicht Entwicklerkonzentrate aus weniger Bestandteilen, mit kürzeren Mischungszeiten und geringerer Toxizität des verbrauchten Entwicklers. Um dieses Ziel der Verkürzung der Entwicklungszeit und der Reduktion des Benzylalkohols zu erreichen, können folgende Zusätze verwendet werden:

- a) N-substituierte Hydroxylamine als Antioxidantien anstelle der üblichen Hydroxylamine,
- b) Entwicklungsbeschleuniger, wie z.B. 1-Aryl-3-pyrazolone, Hydrazinderivate, quartäre Ammonium- und Phosphoniumverbindungen oder Polyoxalkylenverbindungen,
- c) Triethanolamin als Teerbekämpfer,
- d) Lithiumsalze, z.B. solche von Polystyrolsulfonaten,
- e) aromatische Polyhydroxyverbindungen, wie z.B. 5,6-Dihydroxy-1,2,4-benzotrisulfonsäure-Natrium-salz.

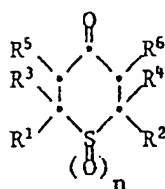
Die Verbindungen der Formel I sind auch in solchen schnellentwickelbaren Systemen brauchbar, wie in photographischen auf Basis von Silberchlorid-Emulsionen, und in Systemen, die ganz oder weitgehend ohne Benzylalkohol entwickelt werden.

Ein Teil der Verbindungen der Formel I sind neue Verbindungen. Hierzu gehören die Verbindungen der Formel Ia,

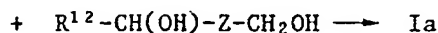


I a

worin n, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R¹² dieselben Bedeutungen haben, wie sie vorhin für Formel I angegeben wurden. Diese Verbindungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Sie können durch Ketalisierung der entsprechenden 4-Ketothiane der Formel XIV mit Diolen der Formel XV hergestellt wurden:



XIV



XV

Die Reaktion kann nach den übliche Methoden der Ketalisierung unter Verwendung saurer Katalysatoren ausgeführt werden. Als Katalysator kann z.B. Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Trifluoressigsäure verwendet werden. Vorzugsweise führt man die Reaktion in einem inerten Lösungsmittel aus, z.B. in Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin. Das entstehende Wasser kann durch Destillation laufend aus dem Reaktionsmedium entfernt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. Teile und Prozente bedeuten darin Gewichtsteile und Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in °C angegeben.

A) Herstellungsbeispiele für Tetrahydrothiopyrane (Thiane)

Beispiel 1:

2,7 g cis-2,6-Diphenyl-4-hydroxythian(Smp. 156°) werden mit 1,1 g Triethylamin in 50 ml absolutem Toluol vorgelegt und auf 50° erwärmt. Dazu tropft man in ca. 10 Minuten eine Lösung von 2,2 g Laurinsäurechlorid in 10 ml absolutem Toluol und rührt dann 3 Stunden bei 60°. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert vom abgeschiedenen Triethylamin-hydrochlorid ab, wäscht die organische Lösung dreimal mit je 50 ml Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Die trockene Toluollösung wird mit 50 ml Hexan verdünnt, über 40 g Kieselgel filtriert und eingedampft. Man erhält das cis-2,6-Diphenyl-4-lauroyloxythian als gelbliches Oel, das bei 50° und 1,3 Pa getrocknet wird.

Beispiel 2:

Verwendet man anstelle von 2,7 g cis-2,6-Diphenyl-4-hydroxythian 3,3 g cis-2,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-4-hydroxythian und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man das cis-2,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-4-lauroyloxy-thian als gelbes Oel.

Beispiel 3:

In einem 350 ml-Kolben mit KPG-Rührer, Wasserabscheider und Thermometer werden 67,1 g 2,6-Diphenyl-4-oxothian mit 35,3 g Trimethylolpropan und 2,0 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 200 ml Toluol und 3 Stunden gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Der Kolbeninhalt wird auf 35-40° abgekühlt und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die Toluollösung wird im Vakuum auf. ca. die Hälfte eingedampft, der entstandene Kristallbrei abgenutscht und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält das 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]-undecan als farblose Kristalle mit einem Smp. von 128°.

Beispiel 4:

Verwendet man anstelle von 67,1 g 2,6-Diphenyl-4-oxothian 84,3 g 2,6-Bis-(4-chlorphenyl)-4-oxothian und verfährt im übrigen wie in Beispiel 3 beschrieben, so erhält man das 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-8,10-bis-(4-chlorphenyl)-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]-undecan als farblose Kristalle mit einem Smp. von 138°.

Beispiel 5:

Verwendet man anstelle von 35,3 g Trimethylolpropan 25 g Glycerin und verfährt im übrigen wie in Beispiel 3 beschrieben, so erhält man das 2-Hydroxymethyl-7,9-diphenyl-1,4-dioxa-8-thiaspiro[4.5]-decan als farblose Kristalle mit einem Smp. von 116-118°.

Beispiel 6:

13,4 g 2,6-Diphenyl-tetrahydrothiopyran-4-on werden in 25 ml tert.-Butylamin eingetragen. Dazu tropft man bei Raumtemperatur in ca. 5 Minuten 15,2 g Diethylphosphit. Es ist eine schwache Exothermie festzustellen, die Lösung färbt sich orange und es bildet sich langsam ein Niederschlag. Man lässt 2 Stunden bei Raumtemperatur ausreagieren, filtriert den gebildeten Niederschlag ab und wäscht ihn mit 10 ml tert.-Butylamin. Der farblose Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält das 2,6-Diphenyl-4-hydroxy-4-diethoxyphosphonylthian als farblose Kristalle vom Smp. 191-192°.

Beispiel 7:

Analog Beispiel 3 erhält man bei Umsetzung von 75 g 2,6-Diphenyl-4-oxothian-1-dioxid mit 35,3 g Trimethylolpropan das 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]-undecan-9-dioxid als farblose Kristalle, die sich bei 257°C zersetzen.

Beispiel 8:

19,2 g 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]-undecan und 6,8 g Methylbenzoat werden in 100 ml Xylol gelöst. Unter einem schwachen Stickstoffatom werden ca. 20 ml Xylol abdestilliert. Nach Abkühlung auf 110° gibt man 0,1 g LiNH₂ zu und erwärmt unter Rühren 8 Std. auf 135° unter laufendem Abdestillieren des gebildeten Methanols zusammen mit etwas Xylol. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 0,25 ml Eisessig und 3 g Bleicherde zugesetzt. Nach 15 min. Rühren wird filtriert. Das Filtrat wird über 100 g Kieselgel filtriert und im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wird bei 70° im Vakuum getrocknet. Man erhält das 3-Ethyl-3-benzoyloxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]-undecan als schwach gelbliches Harz.

Beispiel 9:

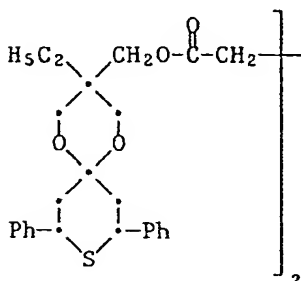
Verwendet man anstelle des Methylbenzoates 6,5 g Methylcapronat und verfährt im übrigen wie in Beispiel 8 beschrieben, so erhält man das 3-Ethyl-3-caproyloxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]-undecan als gelbliches Harz.

Beispiel 10:

Verwendet man anstelle des Methylbenzoates 10,7 g Methylaurat und verfährt im übrigen wie in Beispiel 8 beschrieben, so erhält man das 3-Ethyl-3-lauroyloxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]-undecan als gelbliches Harz.

Beispiel 11:

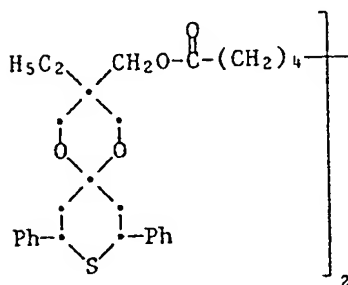
Analog Beispiel 8 erhält man aus 23,3 g 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-8,10-diphenyl-1,5-dioxa-9-thiaspiro[5.5]-undecan und 2,2 g Dimethylsuccinat die Verbindung der Formel



als gelbliches Harz.

Beispiel 12:

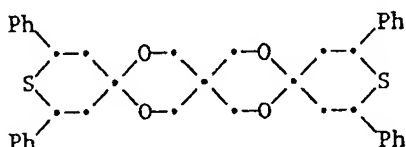
Verwendet man statt des Dimethylsuccinates 3,5 g Dimethylsebacat und arbeitet im übrigen wie in Beispiel 11, so erhält man die Verbindung der Formel



als gelbliches Harz.

Beispiel 13:

Analog Beispiel 3 werden 26,8 g 2,6-Diphenyl-4-oxothian mit 6,8 g Pentaerythrit umgesetzt. Man erhält die Verbindung der Formel



als farblose Kristalle, die bei 254-256° schmelzen.

Beispiel 14:

Analog Beispiel 3 erhält man durch Umsetzung von 53,7 g 2,6-Diphenyl-4-oxothian mit 12,4 g Ethylenglykol das 7,9-Diphenyl-1,4-dioxa-8-thiaspiro[4.5]-decan als farblose Kristalle, die bei 131° schmelzen.

Beispiel 15:

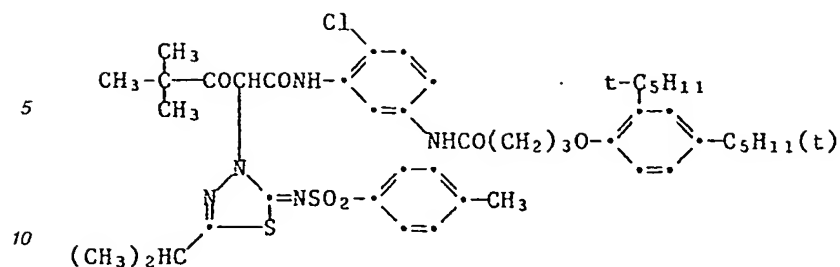
23,4 g 7,9-Diphenyl-1,4-dioxa-8-thiaspiro[4.5]-decan werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und die Lösung auf -10° gekühlt. Dazu tropft man innerhalb von ca. 7 Stunden eine Lösung von 16,0 g m-Chlorperbezoesäure in 200 ml Methylenchlorid, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur -5° nicht übersteigt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei 0° gerührt, filtriert und der Rückstand mit 100 ml Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Methylenchloridlösungen werden dreimal mit je 150 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der farblose Rückstand wird 1 Stunde mit 100 ml 2n Natronlauge gerührt, filtriert, neutral gewaschen, getrocknet und aus Toluol kristallisiert. Man erhält das 7,9-Diphenyl-1,4-dioxa-8-thiaspiro[4.5]-decan-8-oxid als farblose Kristalle mit einem Smp. von 230-32°.

Beispiel 16:

6,6 g 7,9-Diphenyl-1,4-dioxa-8-thiaspiro[4.5]-decan-8-oxid werden in 50 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung tropft man bei Raumtemperatur 10 ml Wasserstoffperoxid à 30% in ca. 10 Minuten und rührt anschliessend 2 Stunden bei 50°. Das Reaktionsgemisch wird langsam mit 100 ml Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Kristallisation aus Toluol erhält man 7,9-Diphenyl-1,4-dioxa-8-thiaspiro[4.5]-decan-8-dioxid als farblose Kristalle mit einem Smp. von 264°.

B) AnwendungsbeispieleBeispiel I:

0,087 g des Gelbkupplers der Formel



15 und die in der Tabelle angegebenen Mengen an Lichtschutzmittel(gemisch) werden in 2,0 ml eines Gemisches von Trikresylphosphat/ Aethylacetat (1,5 g in 100 ml) gelöst. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml einer 2,3 %igen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist und 1,744 g/l Nekal BX (Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure-Na-salz) enthält.

Danach emulgiert man mit Ultraschall bei einer Leistung von 1000 Watt während 3 Minuten.

20 Zu 5 ml der so erhaltenen Emulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 6,0 g pro Liter und 1 ml einer 0,7%igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatine-Härter und giesst das Gemisch auf ein auf eine Glasplatte aufgezogenes substituiertes, kunststoffbeschichtetes, weisses Papier von 13x18 cm.

Nach dem Erstarren wird in einem Trockenschrank mit Umluft bei Raumtemperatur getrocknet. Nach 5 Tagen werden auf 35x180mm geschnittene Proben hinter einem Stufenkeil mit 120 Lux*s belichtet und anschließend im Ektaprint 2®-Prozess der Firma Kodak entwickelt.

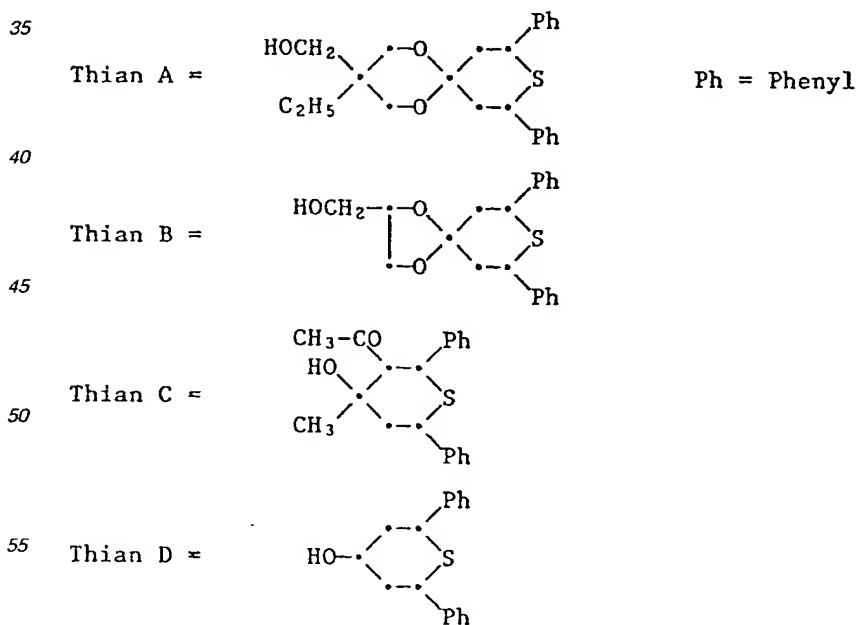
Die so erhaltenen Gelbkeile werden

a) in einem Atlas Weather-Ometer mit einer 2500 W-Xenonlampe mit total 30 kJ/cm² bestrahlt.

b) in einem Atlas Weather-Ometer hinter einem UV-Filter (Kodak 2C) mit einer 2500 W-Xenonlampe mit total 60 kJ/cm² bestrahlt.

30 In den folgenden Tabellen 1-4 ist der prozentuale Farbdichteverlust bei einer ursprünglichen Dichte von 1,0 angegeben.

Hierbei werden die folgenden Stabilisatoren verwendet:



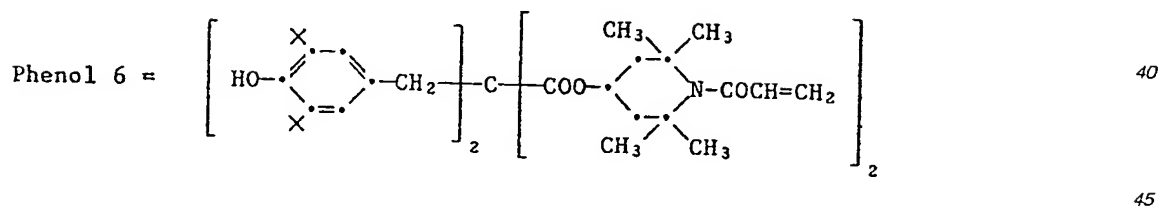
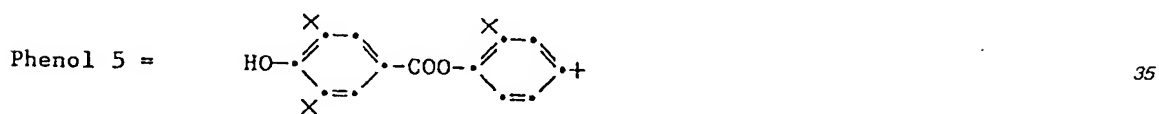
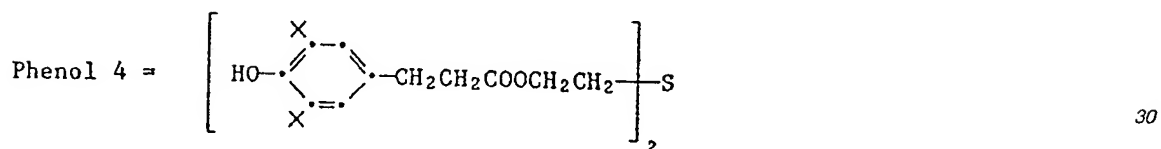
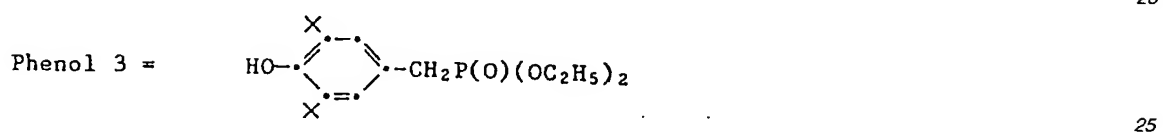
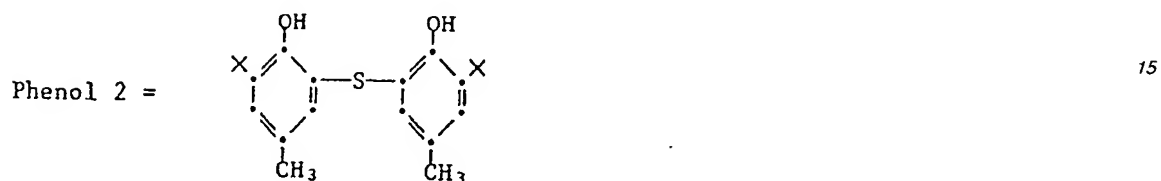
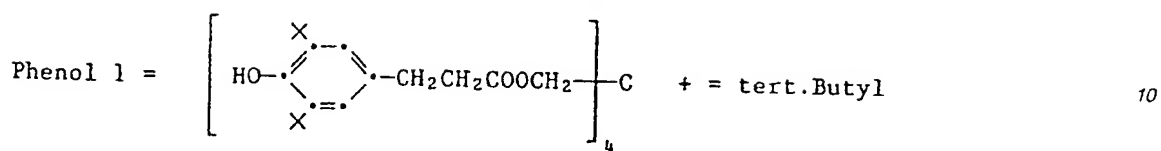
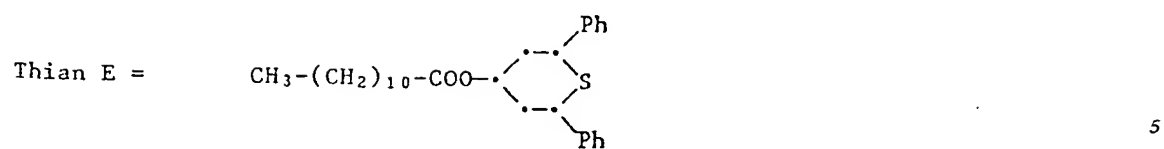


Tabelle 1

Lichtschutz- mittel	Menge (g)	Dichteverlust in % (Remission)	
		30 kJ/cm ²	60 kJ/cm ² (UV-Filter)
Keines	-	61	22
Thian A	0,026	58	14
Thian A	0,013	42	11
+ Phenol 1	0,013		
Thian A	0,026	58	14
Thian A	0,013	50	14
+ Phenol 2	0,013		
Thian A	0,026	58	14
Thian A	0,013	41	13
+ Phenol 3	0,013		
Thian A	0,026	58	14
Thian A	0,013	32	10
+ Phenol 4	0,013		
Thian A	0,026	58	14
Thian A	0,009	41	11
+ Phenol 6	0,013		

Tabelle 2

Lichtschutz- mittel	Menge (g)	Dichteverlust in % (Remission) 60 kJ/cm ² (UV-Filter)
Keines	-	25
Thian B	0,026	19
Thian B	0,013	7
+ Phenol 1	0,013	
Thian B	0,026	17
Thian B	0,013	11
+ Phenol 5	0,013	
Thian A	0,026	11
Thian A	0,013	8
+ Phenol 5	0,013	

Tabelle 3

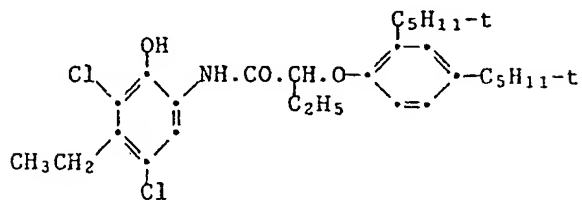
Lichtschutz- mittel	Menge (g)	Dichteverlust in % (Remission) 60 kJ/cm ² (UV-Filter)
Keines	-	32
Thian C	0,026	25
Thian C	0,013	11
+ Phenol 1	0,013	
Thian C	0,026	25
Thian C	0,013	21
+ Phenol 2	0,013	

Tabelle 4

Lichtschutz- mittel	Menge (g)	Dichteverlust in % (Remission) 60 kJ/cm ² (UV-Filter)
Keines	-	25
Thian D	0,026	19
Thian D	0,013	11
+ Phenol 5	0,013	
Thian D	0,026	19
Thian D	0,013	9
+ Phenol 1	0,013	
Thian E	0,026	15
Thian E	0,013	11
+ Phenol 5	0,013	
Thian E	0,026	15
Thian E	0,013	9
+ Phenol 1	0,013	

Beispiel II:

0,025 g des Cyan-Kupplers der Formel



und 0,025 g eines in Tabelle 5 angegebenen Lichtschutzmittels werden in 2 ml eines Gemisches von Dibutylphthalat/Aethylacetat (0,8 g/100 ml) gelöst. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml einer 2,3%igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt ist und 0,872 g/l Netzmittel Nekal BX (Diisobutyl-naphthalin-sulfonsäure-Na-salz) enthält. Danach emulgiert man mit Ultraschall 3 Minuten.

Zu 5 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem

Silbergehalt von 3 g pro Liter und 1 ml einer 0,7%igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatinehärter und vergiesst es auf ein 13 x 18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härtingszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux*s belichtet und anschliessend im Ektaprint 2 -Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

- 5 Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Klimaschrank 28 Tage bei 75°C und 60% rel. Luftfeuchtigkeit gelagert.

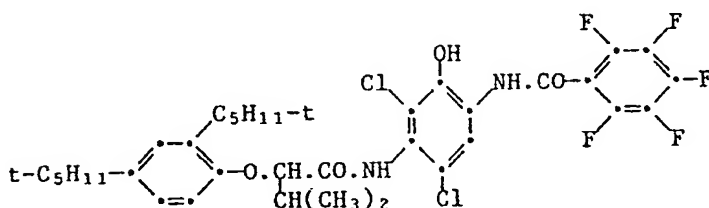
In der folgenden Tabelle sind die dabei resultierenden prozentualen Farbdichteabnahmen bei einer ursprünglichen Farbdichte von 1,0 enthalten.

Tabelle 5

Stabilisator	Dichteverlust in % nach 28 Tagen bei 75°C
Keine	12
Thian A	6
Thian B	6

Beispiel III:

0,025 g des Cyan-Kupplers der Formel



und die Menge eines der in den nachfolgenden Tabelle 6 und 7 angegebenen Lichtschutzmittel (resp. Lichtschutzmittelgemische) werden in 2 ml eines Gemisches von Dibutylphthalat/Aethylacetat (0,8 g/100 ml) gelöst. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml einer 2,3%igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist und 0,872 g/l Netzmittel Nekal BX (Diisobutylnaphthalin-sulfonsäure-Na-salz) enthält. Danach emulgiert man mit Ultraschall 3 Minuten.

Zu 5 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 3 g pro Liter und 1 ml einer 0,7%igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatinehärter und vergiesst es auf ein 13 x 18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härtingszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux*s belichtet und anschliessend im Ektaprint 2 -Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer hinter einem UV-Filter (Kodak 2C) mit einer 2500 W Xenonlampe mit total 60 Kilojoule per cm² bestrahlt.

In den folgenden Tabellen 6 und 7 sind die dabei resultierenden prozentualen Farbdichteabnahmen bei einer ursprünglichen Farbdichte von 1,0 aufgeführt.

Tabelle 6

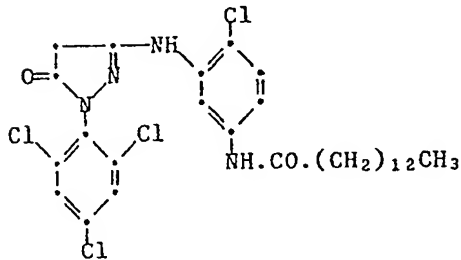
Stabilisator	Menge (g)	Dichteverlust in % (hinter UV-Filter) 60 KJ/cm ²
Keine	-	35
Thian A	0,026	24
Thian B	0,026	24

Tabelle 7

Stabilisator	Menge (g)	Dichteverlust in % (hinter UV-Filter) 60 KJ/cm ²
Keine	-	35
Thian A	0,026	24
Thian A	0,013	18
+ Phenol 5	0,013	
Thian A	0,026	24
Thian A	0,013	12
+ Phenol 6	0,013	

Beispiel IV:

0,031 g des Magenta-Kupplers der Formel



und die Menge eines der in der nachfolgenden Tabelle 8 angegebenen Stabilisatoren (resp. Stabilisatormischungen) werden in 2 ml eines Gemisches von Trikresylphosphat/Aethylacetat (0,769 g/100 ml) gelöst. Zu 1,0 ml dieser Lösung gibt man 9,0 ml einer 2,3 %igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist und 0,436 g/lit Netzmittel Nekal BX (Diisobutyl-naphthalin-sulfonsäure-Na-salz) enthält. Danach emulgiert man mit Ultraschall 3 Minuten.

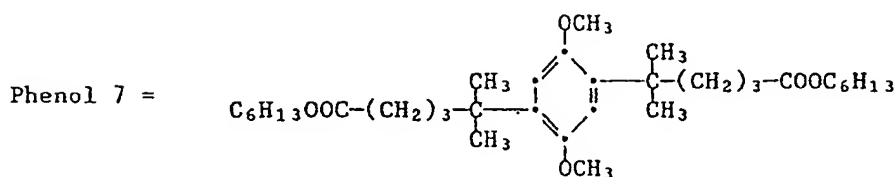
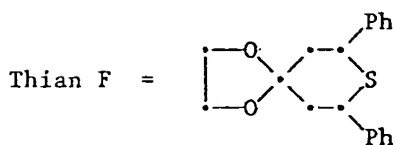
Zu 5,0 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 6 g pro Liter, 1,0 ml einer 0,7 %igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatinehärter und vergießt es auf ein 13x18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härtingszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux.s belichtet und anschließend im Ektaprint 2-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer hinter einem UV-Filter (Kodak 2C) mit einer 3500 W Xenonlampe mit total 30 Kilojoule per cm² bestrahlt.

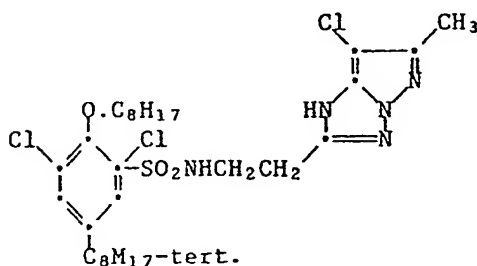
In der folgenden Tabelle 8 ist die Zunahme der Gelbfarbdichte im nicht belichteten Teil des Stufenkeils aufgeführt (ΔD_B).

Tabelle 8

Stabilisator	Menge (g)	ΔD_B
Keine	-	16 %
Thian A	0,011	6 %
Thian A	0,0055	4 %
+ Phenol 7	0,0055	
Thian F	0,011	7 %
Thian F	0,0055	5 %
+ Phenol 7	0,0055	



Beispiel V:
0,027 g des Magenta-Kupplers der Formel



und die Menge eines der in der nachfolgenden Tabelle 9 angegebenen Stabilisatorengemische werden in 2 ml eines Gemisches von Trikresylphosphat/Aethylacetat (0,682 g/100 ml) gelöst. Zu 1,0 ml dieser Lösung gibt man 9,0 ml einer 2,3 %igen wässrigen Gelatinelösung, die auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt ist und 0,436 g/lit Netzmittel Nekal BX (Diisobutyl-naphthalin-sulfonsäure-Na-salz) enthält. Danach emulgiert man mit

Zu 5,0 ml der so erhaltenen Kuppleremulsion gibt man 2 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 3 g pro Liter, 1,0 ml einer 0,7 %igen wässrigen Lösung von Cyanursäuredichlorid als Gelatinehärter und vergießt es auf ein 13x18 cm kunststoffbeschichtetes Papier. Nach einer Härtingszeit von 7 Tagen werden die Proben durch einen Silber-Stufenkeil mit 125 Lux.s belichtet und anschließend im Ektaprint 2-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

EP 0 310 552 A1

Die so erhaltenen Farbstufenkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer hinter einem UV-Filter (Kodak 2C) mit einer 2500 W Xenonlampe mit total 30 Kilojoule per cm² bestrahlt.

In den folgenden Tabelle 9 ist die prozentuale Farbdichteabnahme aufgeführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

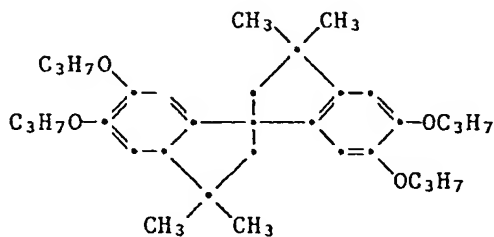
60

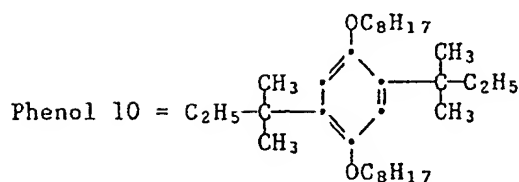
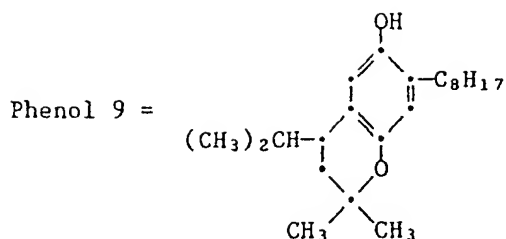
65

Tabelle 9

Stabilisator	Menge (g)	Dichteverlust in % (Remission)
Keine	-	87
Thian A + Phenol 7	0,008 0,008	29
Thian A + Phenol 8	0,008 0,008	14
Thian A + Phenol 9	0,008 0,008	22
Thian A + Phenol 10	0,008 0,008	16
Thian E + Phenol 7	0,008 0,008	26
Thian E + Phenol 8	0,008 0,008	14
Thian E + Phenol 9	0,008 0,008	22
Thian E + Phenol 10	0,008 0,008	16
Thian F + Phenol 7	0,008 0,008	30
Thian F + Phenol 8	0,008 0,008	16
Thian F + Phenol 9	0,008 0,008	21
Thian F + Phenol 10	0,008 0,008	14

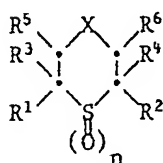
Phenol 8 =





Patentansprüche

1. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, enthaltend in mindestens einer Schicht als Stabilisator mindestens eine Tetrahydrothiopyranverbindung der Formel I



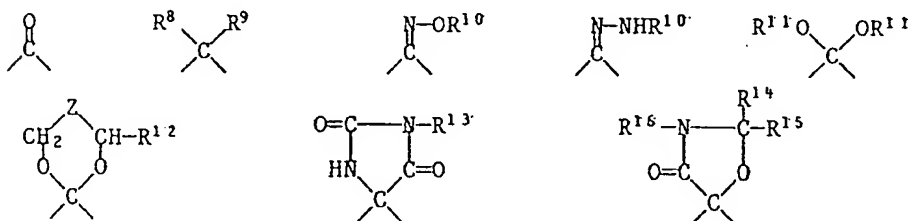
worin n 0, 1 oder 2 ist,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Thienyl oder durch 1 oder 2 C₁-C₈-Alkylgruppen, Cyclohexyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO-CH₃, -CO-Phenyl, -CH(OR⁷)-CH₃ oder -CH(OR⁷)-Phenyl bedeuten und R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,

X einen zweiwertigen Rest bedeutet, der den Ring der Formel I zu einem Tetrahydrothiopyranring ergänzt und der aus einer der folgenden Gruppen besteht:



worin R^8 Wasserstoff, Methyl, Phenyl, -CN, -CONH₂, -COO(C₁-C₄-Alkyl) oder -P(O)(OC₁-C₄-Alkyl)₂ bedeutet,

R^9 Wasserstoff, OR¹⁷ oder -N(R¹⁸)(R¹⁹) bedeutet,

R^{10} Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,

5 R^{11} C₁-C₁₂-Alkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet,

R^{12} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OR²⁰ bedeutet,

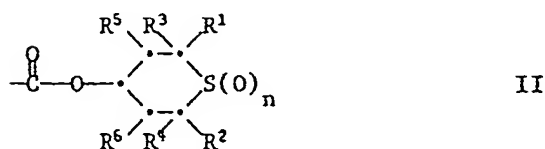
R^{13} Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₇-C₉-Aralkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,

R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeuten oder R^{14} und R^{15} zusammen C₄-C₁₁-Alkylen bedeuten,

10 R^{16} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet,

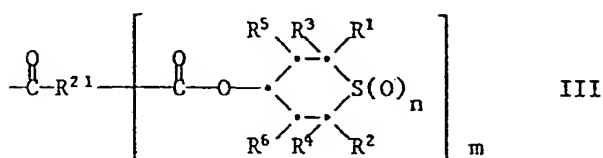
R^{17} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Allyl, Benzyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl, eine Gruppe -CO-O-R²⁷ oder -CO-NH-R²⁷ oder eine Gruppe der Formel II oder III bedeutet,

15



20

25



30

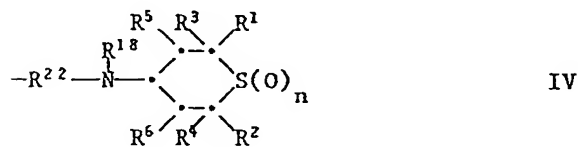
worin m 1, 2 oder 3 ist,

R^{18} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl oder Phenylaminocarbonyl bedeutet,

R^{19} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel IV bedeutet,

35

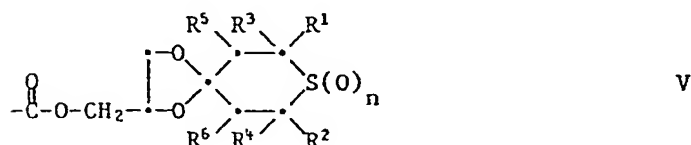
40



45

R^{20} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel V oder VI

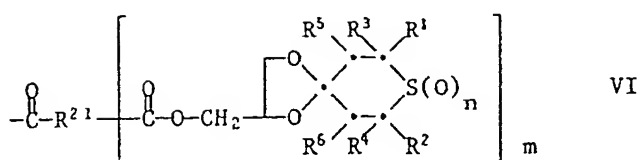
50



55

60

65



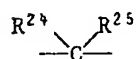
bedeutet, worin m 1, 2 oder 3 ist,

R²¹, wenn m 1 ist, eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Phenyl oder Benzyl substituiertes oder durch -O- oder -S- unterbrochenes C₂-C₆-Alkyl, Vinyl, Phenyl oder eine Gruppe -NH-R²⁸-NH- bedeutet,

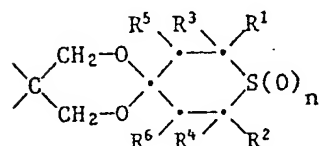
wenn m 2 ist, C₃-C₁₂-Alkantriyl oder C₆-C₁₂-Arentriyl bedeutet, und

wenn m 3 ist, C₄-C₁₂-Alkantetrayl oder C₆-C₁₂-Arentetrayl bedeutet,

R²² C₂-C₁₂-Alkyl, C₄-C₈-Alkenyl, Xylyl oder eine Gruppe -CO-R²³-CO- bedeutet, worin R²³ C₁-C₁₂-Alkyl, durch Phenyl oder Benzyl substituiertes oder durch -O- oder -S- unterbrochenes C₂-C₆-Alkyl, Vinyl oder Phenyl bedeutet, Z eine direkte Bindung, eine Gruppe



oder eine Gruppe der Formel

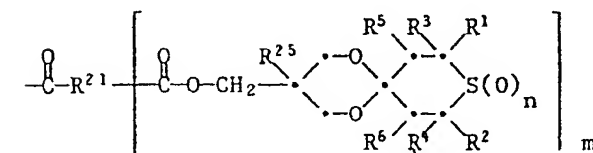
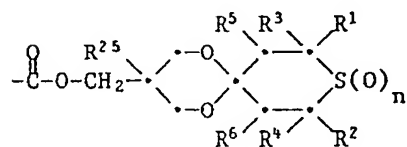


ist, worin

R²⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -OH oder -CH₂OR²⁶ bedeutet,

R²⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und

R²⁶ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel VII oder VIII bedeutet,



worin m 1, 2 oder 3 ist,

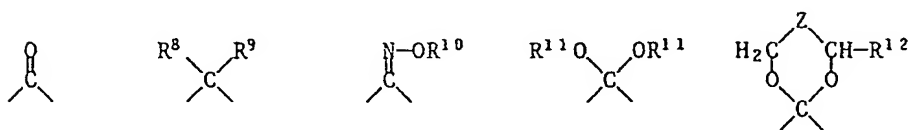
R²⁷ C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeutet und

R²⁸ C₂-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet.

2. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, worin n 0 oder 2 ist,

R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl sind, R³ und R⁴ Methyl, Phenyl, Thienyl oder durch 1 oder 2

C₁-C₄-Alkylgruppen, durch Cyclohexyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Chlor substituiertes Phenyl bedeuten, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Acetyl oder Benzoyl bedeuten, X eine der folgenden Gruppen bedeutet:



15 worin R⁸ Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder -P(O)(OC₁-C₄-Alkyl)₂ bedeutet,

R⁹ Wasserstoff, -OR¹⁷ oder -NHR¹⁸ bedeutet,

R¹⁰ Wasserstoff oder C₂-C₁₈-Alkanoyl ist,

R¹¹ C₁-C₄-Alkyl ist,

R¹² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OR²⁰ bedeutet,

Z eine direkte Bindung oder eine Gruppe -C(R²⁴)(R²⁵)- bedeutet,

R¹⁷ Wasserstoff, C₂-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel III bedeutet, in der m 1 ist und

R²¹ C₁-C₁₂-Alkylen, Vinylen oder Phenylen ist,

R¹⁸ C₂-C₁₂-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,

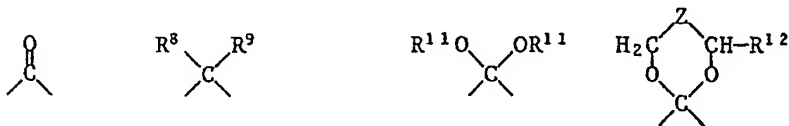
R²⁰ Wasserstoff, C₂-C₁₂-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel VI bedeutet, in der m 1 ist,

R²⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OR²⁶ bedeutet,

R²⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und

R²⁶ Wasserstoff, C₂-C₁₂-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel VIII bedeutet, in der m 1 ist.

3. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel I, worin n 0 oder 2 ist, R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl sind, R³ und R⁴ Methyl, Phenyl, Thienyl oder durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiertes Phenyl bedeuten, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Acetyl bedeuten, X eine der folgenden Gruppen bedeutet:



40 worin R⁸ Wasserstoff, Methyl oder -P(O)(OC₁-C₄-Alkyl)₂ bedeutet, R⁹ -OR¹⁷ ist, R¹¹ C₁-C₄-Alkyl bedeutet, R¹² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OH bedeutet, Z eine direkte Bindung oder eine Gruppe

-C(R²⁴)(R²⁵)- ist, R¹⁷ Wasserstoff, C₂-C₁₂-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel III bedeutet, in der m 1 ist und R²¹ C₂-C₈-Alkylen bedeutet, R²⁴ eine Gruppe -CH₂OH und R²⁵ C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

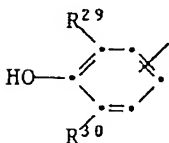
4. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, enthaltend bis zu 1 g/m², vorzugsweise 10-300 mg/m² eines Stabilisators der Formel I.

5. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, enthaltend

a) mindestens eine Tetrahydrothiopyranverbindung der Formel I und

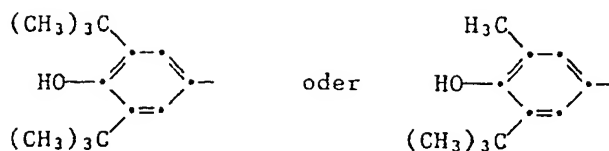
b) mindestens ein phenolisches Antioxidans.

6. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 5, worin die Komponente (b) ein Antioxidans ist, das mindestens eine Gruppe der Formel



60 enthält, worin R²⁹ und R³⁰ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten und R³⁰ auch Wasserstoff bedeuten kann.

7. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 5, worin die Komponente (b) ein Antioxidans ist, das mindestens eine Gruppe der Formel



5

enthält.

10

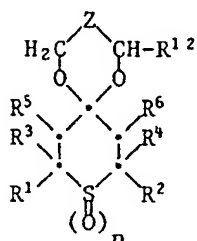
8. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 5, worin die Komponente (b) ein Alkylether eines sterisch gehinderten Phenols ist.

9. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 5, enthaltend bis zu 1 g/m² Gemisches von a) und b).

10. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 5, enthaltend 10-300 mg/m² des Gemisches von a) und b).

15

11. Verbindungen der Formel Ia



Ia

20

25

30

worin n 0, 1 oder 2 ist,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Thienyl oder durch 1 oder 2 C₁-C₈-Alkylgruppen, Cyclohexyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeuten,

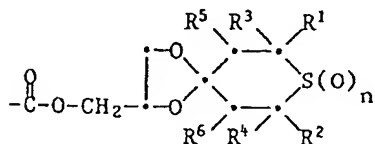
35

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO-CH₃, -CO-Phenyl, -CH(CR⁷)-CH₃ oder -CH(OR⁷)-Phenyl bedeuten und R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,

R¹² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OR²⁰ bedeutet,

40

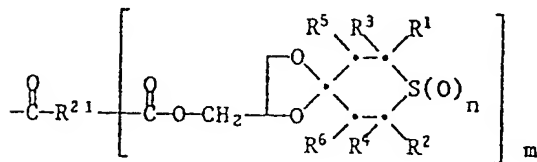
R²⁰ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel V oder VI bedeutet,



V

45

50



VI

55

bedeutet, worin m 1, 2 oder 3 ist,

60

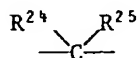
R²¹, wenn m 1 ist, eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkylen, durch Phenyl oder Benzyl substituiertes oder durch -O- oder -S- unterbrochenes C₂-C₆-Alkylen, Vinylen, Phenylen oder eine Gruppe -NH-R²⁸-NH- bedeutet,

wenn m 2 ist, C₃-C₁₂-Alkantriyl oder C₆-C₁₂-Arentriyl bedeutet, und

wenn m 3 ist, C₄-C₁₂-Alkantetrayl oder C₆-C₁₂-Arentetrayl bedeutet, und

65

R^{2a} C₂-C₁₂-Alkylen, C₆-C₁₂-Cycloalkylen, Phenylen, Naphthylen oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenylen bedeutet,
und
Z eine direkte Bindung oder eine Gruppe

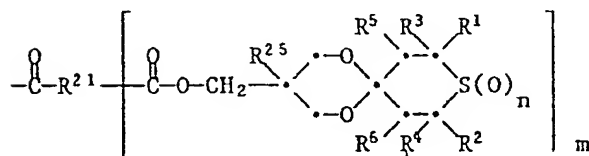
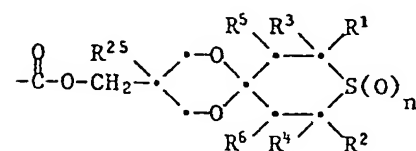


ist, worin

R²⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -OH oder -CH₂-OR²⁶ bedeutet,

R²⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und

R²⁶ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzoyl und C₁-C₁₈-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel VII oder VIII bedeutet.



worin m 1, 2 oder 3 ist.

12. Verbindungen der Formel Ia gemäss Anspruch 11, worin n 0 oder 1 ist, R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl sind, R³ und R⁴ Methyl, Phenyl, Thienyl oder durch 1 oder 2 C₁-C₄-Alkylgruppen, durch Cyclohexyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Chlor substituiertes Phenyl bedeuten, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Acetyl oder Benzoyl bedeuten, R¹² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OR²⁰ bedeutet, R²⁰ Wasserstoff, C₂-C₁₂-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel VI bedeutet, in der m 1 ist und R²¹ C₁-C₁₂-Alkylen, Vinylen oder Phenylen ist, und Z eine direkte Bindung oder eine Gruppe -C(R²⁴)(R²⁵)- bedeutet, worin R²⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OR²⁶ bedeutet, R²⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alky bedeutet und R²⁶ Wasserstoff, C₂-C₁₂-Alkanoyl, Benzoyl oder eine Gruppe der Formel VIII bedeutet, in der m 1 ist.

13. Verbindungen der Formel Ia gemäss Anspruch 11, worin n 0 oder 2 ist, R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl sind, R³ und R⁴ Methyl, Phenyl, Thienyl oder durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiertes Phenyl bedeuten, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Acetyl bedeuten, R¹² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CH₂OH bedeutet, und Z eine direkte Bindung oder eine Gruppe -C(R²⁴)(R²⁵)- ist, worin R²⁴ eine Gruppe -CH₂OH und R²⁵ C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

14. Verwendung von Verbindungen des Anspruchs 11 als Stabilisatoren für farbphotographische Materialien.

15. Verwendung gemäss Anspruch 14 zusammen mit einem phenolischen Antioxidans.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	DE-A-3 011 279 (FUJI) * Seiten 1-21 * ---	1-4	G 03 C 7/26 C 07 D 335/02 // (C 07 D 495/10 C 07 D 335:00 C 07 D 317:00) (C 07 D 495/10 C 07 D 335:00 C 07 D 319:00)
X	US-A-4 514 481 (SCOZZAFAVA et al.) * Insgesamt * ---	1-4	
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 42, Nr. 16, 1977, Seiten 2777-2778, American Chemical Society, Easton, US; C.H. CHEN et al.: "Synthesis of 4H-thiopyran-4-ones" * Verbindung 2 * ---	1-4	
X	JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, Band 15, März 1978, Seiten 289-291, Heterocorp., Provo, US; C.H. CHEN et al.: "Synthesis of 5,6-dihydro-2H-thiopyrans" * Insgesamt * ---	1-4	
X	MACROMOLECULES, Band 17, Nr. 11, 1984, Seiten 2241-2243, American Chemical Society, Easton, US; H.E. KATZ et al.: "Utility of lewis bases in alkyltin trithiolate stabilizer systems for poly(vinyl chloride)" * Insgesamt * ---	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) G 03 C 7/00 C 07 D 335/00 C 07 D 495/00
X	CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, Band 33, Nr. 11, 1985, Seiten 5048-5052, Pharmaceutical Society of Japan, Tokyo, JP; K. NAGASAWA et al.: "Organosulfur chemistry. II. Use of dimethyl sulfoxide; a facile synthesis of cyclic sulfides" * Insgesamt * ---	1-4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-12-1988	Prüfer MAGRIZOS S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)		
X	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 44, Nr. 4, 16. Februar 1979, Seiten 471-477, American Chemical Society, Easton, US; K. RAMALINGAM et al.: "Carbon-13 shifts in 1-hetera-2,6-diaryl-4-cyclohexanones and a few corresponding 1-hetera-4-cyclohexanols" * Insgesamt * ---	1-4			
X,D	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 44, Nr. 4, 1979, Seiten 477-486, American Chemical Society, Easton, US; K. RAMALINGAM et al.: "Preparation and stereochemistry of some substituted 4-thianones and 4-thianols. Single-crystal analysis of r-2,trans-6-diphenyl-cis-3-methyl-4-thianone and r-2,trans-6-diphenyl-cis-3-ethyl-4-thianone" * Insgesamt * ---	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)		
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 46, Nr. 22, 1981, Seiten 4376-4383, American Chemical Society, Easton, US; P.K. SUBRAMANIAN et al.: "Synthesis and conformational analysis of substituted 4-aminothianes" * Insgesamt * ---	1-4			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-12-1988	Prüfer MAGRIZOS S.		
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</td><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)						
X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-PERKIN TRANSACTIONS I, Nr. 5, 1982, Seiten 1177-1182, The Chemical Society, Letchworth, GB; R.J. BATTEN et al.: "Organocuprate conjugate addition reactions of 2,3-dihydrothiain-4-one, its oxide and dioxide" * Seite 1178, Spalte 1, Schema 2 * ---	1-4							
X	EP-A-0 159 912 (KONISHIROKU) * Seite 30, Zeile 15 - Seite 45, Zeile 2; Seiten 50-54; Anspruch 1 * ---	5-10,15							
X	EP-A-0 226 849 (FUJI) * Seite 37, Zeilen 27-48 * ---	5-10,15							
X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-PERKIN TRANSACTIONS I, Nr. 4, 1984, Seiten 703-708, The Chemical Society, Letchworth, GB; V.K. KANSAL et al.: "Substituted thian-4-ones. Part 3. Synthesis and reactions of 2-alkyl-5,6-dihydrothiain-4-ones" * Insgesamt * ---	1-4,11-14							
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 52, Nr. 9, 1. Mai 1987, Seiten 1703-1710, American Chemical Society, Easton, US; H. MATSUYAMA et al.: "A regioselective synthesis of cyclopentenones from 4-thianone" * Insgesamt * ---	1-4,11-14							
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)						
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-12-1988	Prüfer MAGRIZOS S.						
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument								
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur									



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	NOUVEAU JOURNAL DE CHIMIE, Band 1, Nr. 5, 1977, Seiten 355-356, Paris, FR; M. DVOLAITZKY et al.: "Synthesis and use of some spin-labelled long chain quaternary ammonium salts" * Insgesamt * ---	1-4, 11-14	
X	ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, Band 16, Nr. 3, 1977, Seiten 195-196, Verlag Chemie, Weinheim, DE; H.-J. GAIS: "Cyclic dithiohemiacetals-synthesis and properties" * Insgesamt * -----	1-4, 11-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-12-1988	Prüfer MAGRIZOS S.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div><div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</div><div>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div>			